
**Präparative und Spektroskopische Untersuchungen
zum Intramolekularen Elektronentransfer
in Organometallkomplexen der Übergangsmetalle
Eisen, Cobalt und Nickel**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Universität-GH Essen

vorgelegt

von

Dirk Spickermann

aus Wesel am Niederrhein

Essen 2000

Referent: Prof. Dr. J. J. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. G. Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis September 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider, ehemals Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen, jetzt Institut für Chemie, Anorganische Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz, Österreich, danke ich für die interessante Themenstellung und die Einführung in das Arbeitsgebiet. Außerdem danke ich, sowohl für die vielen Freiräume, die mir gewährt wurden, als auch für die stete Bereitschaft zur Diskussion und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid, Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen, gebührt mein Dank für die jederzeit gewährte Unterstützung, die großzügig gewährten Hilfsmittel zur Experimentalarbeit und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. R. Boese und Herrn D. Bläser, Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen, sowie Herrn Prof. Dr. J. Magull, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, möchte ich für die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. C. Krüger, Herrn Dr. C. W. Lehmann, Herrn Dr. K. Seevogel sowie Herrn Dr. D. Stöckigt und ihren Mitarbeitern, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, für die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen und die Aufnahme der Infrarot- sowie der Massenspektren.

Herrn Prof. Dr. P. Zanello, Dipartimento di Chimica, Università di Siena, und seinen Mitarbeitern danke ich für die Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen.

Bei meinen Laborkollegen Dipl. Chem. J. Engstler und Dipl. Chem. D. Wolf möchte ich mich ganz herzlich für ihre stete Hilfsbereitschaft und ausgezeichnete Zusammenarbeit bedanken.

Frau H. Koetter und Herrn Dr. S. Lack danke ich für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit, sowie für ihre freundschaftliche und konstruktive Unterstützung.

Allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Institute für Anorganische und Organische Chemie danke ich herzlich für die gewährte Hilfe im Rahmen dieser Arbeit.

Teile der vorliegenden Dissertation sind bereits publiziert:

J. J. Schneider, N. Czap, D. Spickermann, C. W. Lehmann, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 7.

J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. de Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 237.

J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, J. Magull, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, im Druck.

J. J. Schneider, D. Spickermann, T. Labahn, J. Magull, K. Jacobs, N. Davidovic, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, im Druck.

Tagungsbeitrag im Rahmen des 2. Symposiums der Volkswagen-Stiftung zum Schwerpunkt „Intra- und intermolekulare Elektronenübertragung“ vom 16.-18. April 1998 in Kloster Banz, Staffelstein bei Bamberg:

J. J. Schneider, D. Spickermann, J. Hagen, U. Denninger, F. Fabrizia de Biani, P. Zanello, „*Synthesis, Structure and Electron Transfer Activity of Co and Ni Organometallic Complexes Containing Chalcogenes and Condensed π -Perimeters*“.

Tagungsbeiträge im Rahmen des 4. Symposiums der Volkswagen-Stiftung zum Schwerpunkt „Intra- und intermolekulare Elektronenübertragung“ vom 4.-6. Juni 2000 in Wildbad Kreuth:

J. J. Schneider, D. Spickermann, C. Janiak, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, „*Ligand Exchange and Redox Activity of Slipped Triple Decker Complexes of Cobalt and Nickel*“.

J. J. Schneider, D. Spickermann, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, „*Redox Active Cobalt and Nickel Organometallic Complexes Containing the Ferrocenylchalcogenato Ligand*“.

Vortrag im Rahmen der 9. Österreichischen Chemietage vom 25.-27. September 2000 in Innsbruck: „Liganden Austausch und Redoxverhalten von Tripledeckerkomplexen der Übergangsmetalle Cobalt und Nickel“.

*„Verliert Euch nicht in graue Theorien,
macht handfeste Experimente !“*

KARL ZIEGLER

aus dem Nachruf auf K. Ziegler von G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 1975, 805.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Durch Chalkogenide verbrückte Mehrkernverbindungen mit direkter Co-Co-Bindung	5
1.2	Durch Übergangsmetalle komplexierte Polycyclische Aromaten	6
1.3	Grundlagen der Cyclovoltammetrie	7
1.4	Gemischtvalente Verbindungen	9
1.5	Ziel dieser Arbeit.....	12
2	Allgemeiner Teil	13
2.1	Schmetterlingsförmige Dicobaltkomplexe.....	13
2.1.1	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2$ (<i>Co-Co</i>) 32	13
2.1.1.1	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2$ (<i>Co-Co</i>) 32	16
2.1.2	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2$ (<i>Co-Co</i>) 32 mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$	17
2.1.3	Synthese von Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid 36	18
2.1.3.1	Kristallstruktur von Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid 36	19
2.1.4	Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-Te}\{(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}\})_2$ 35	20
2.1.5	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-Se}\{(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}\})_2$ 39	20
2.1.6	Umsetzung von Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid 36 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 12	21
2.1.6.1	Kristallstruktur von 41	22
2.1.7	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2$ (<i>Co-Co</i>) 42	23
2.1.7.1	<i>Syn-anti</i> -Isomerie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2$ (<i>Co-Co</i>) 42	24
2.1.7.2	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2$ (<i>Co-Co</i>) 42	26
2.1.8	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2$ (<i>Co-Co</i>) 42 mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 5	27
2.1.8.1	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_3(\mu_4\text{-Te})_2$ 47	28

2.1.9	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-EFc)}_2]$ (<i>Co-Co</i>) <u>46-54</u> mit R = H ₅ , Me ₅ , Me ₄ Et und E = S, Se, Te 29
2.1.9.1	¹ H-NMR Untersuchung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-EFc)}_2]$ (<i>Co-Co</i>) <u>52-60</u>30
2.1.9.2	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeFc)}_2]$ (<i>Co-Co</i>) <u>60</u>32
2.1.10	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dicobaltkomplexe..... 33
2.1.11	Redoxverhalten der Ferrocenylchalkogenid überbrückten Dicobaltkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-EFc)}_2]$ (<i>Co-Co</i>) <u>52-60</u> 35
2.2	Durch Übergangsmetalle komplexierte Polycyclische Aromaten 40
2.2.1	Versuche zur Komplexierung von PAHs mit Organonickelfragmenten..... 41
2.2.1.1	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_3(\mu_3\text{-O})]$ <u>62</u>43
2.2.2	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$ <u>63</u> 44
2.2.2.1	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$ <u>70</u>46
2.2.3	Komplexierung von PAHs mit Organocobaltfragmenten; Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}]$ <u>72</u> und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ <u>73</u> 48
2.2.3.1	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}]$ <u>72</u>51
2.2.3.2	Spektroelektrochemische Untersuchungen von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}]$ <u>72</u>52
2.2.3.3	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_3\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{:}\eta^4\text{-decacyclen}\}]$ <u>78</u>53
2.2.3.4	Massenspektroskopische Untersuchungen der Komplexe <u>72</u> , <u>73</u> und <u>78</u>55
2.2.4	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}]$ <u>79</u> und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ <u>80</u> 56
2.2.4.1	Umlagerung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}]$ <u>79</u>57
2.2.4.2	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ <u>80</u>59
2.2.5	Synthese von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-j]fluoranthen}\}]$ <u>82</u> 60
2.2.6	Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}]$ <u>84</u> 61
2.2.6.1	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}]$ <u>84</u>63
2.2.7	Untersuchungen zur Komplexierung von Decacyclen <u>28</u> , Perylen <u>18</u> und Quaterylen <u>27</u> mit Organoeisenfragmenten 64
2.2.7.1	Darstellung und Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ <u>86</u>64

2.2.8	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ 87 und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}$ 88	65
2.2.8.1	Diskussion der Bindungssituation in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ 87 und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}$ 88	66
2.2.8.2	Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}$ 88	68
2.2.8.3	Untersuchungen zur Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_3\text{decacyclen}$ 91	70
2.2.9	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-perylene}\}$ 92 und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{perylene}$ 93	72
2.2.9.1	Kristallstruktur des Eisenclusters 94	73
2.2.9.2	Bildungsmechanismus des Eisenclusters 94	74
2.2.10	Komplexierung von Quaternarylen 27 mit Organo-eisenfragmenten	75
2.2.11	Darstellung von Metallocenen	76
2.3	Untersuchungen zur Ligandlabilität in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 63 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 70 im Hinblick auf Übertragungsreaktionen von reaktiven Organonickelfragmenten.....	77
2.3.1	Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 70 mit Ph_2S_2 102 , Mes_2Se_2 103 , Mes_2Te_2 15 und $\text{Napht}_2\text{Te}_2$ 43	77
2.3.1.1	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}(\mu_2\text{-SPh})_2$ 104	79
2.3.2	Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 70 mit Fc_2S_2 49 , Fc_2Se_2 50 und Fc_2Te_2 51	80
2.3.2.1	Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}(\mu_2\text{-EFc})_2$; E = S, Se, Te.....	81
2.3.3	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dinickelkomplexe.....	82
2.3.4	Orthometallierung von Azobenzol 111	85
2.3.5	Transmetallierung von Bis[2-(N,N-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]blei 115	88
2.3.5.1	Kristallstruktur von 116	90
2.4	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}$ 118	91
2.4.1.1	Kristallstruktur des Tetradeckers 118	92
3	Zusammenfassung	94

4	Experimenteller Teil.....	98
4.1	Allgemeine Hinweise	98
4.2	Instrumentelle Analytik.....	99
4.3	Synthesen	102
4.3.1	Umsetzung von Dimesitylditellurid 15 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 24	102
4.3.2	Darstellung von $[(\eta^6\text{-Brommesityl})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ 37	103
4.3.3	Darstellung von $[\text{Bis}(\eta^6\text{-mesityl})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid 36 und –diselenid 38	103
4.3.4	Umsetzung des Ditellurids 36 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 24	105
4.3.5	Umsetzung des Diselenids 38 mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 5	106
4.3.6	Umsetzung des Ditellurids 36 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 12	107
4.3.7	Umsetzung von Dinaphthylditellurid 43 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ 44	108
4.3.8	Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}(\mu_2\text{-TeNapht})_2$ (<i>Co-Co</i>) 42 mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 5	109
4.3.9	Umsetzung der Diferrocenyldichalkogenide 49-51 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 5 , 12 und 24	110
4.3.10	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 63 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 70	114
4.3.11	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ 62	115
4.3.12	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ 72 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ 73	116
4.3.13	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_3\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{:}\eta^4\text{-decacyclen}\}$ 78	117
4.3.14	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ 79 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ 80	118
4.3.15	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-j]fluoranthen}\}$ 82	120
4.3.16	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}$ 84	121
4.3.17	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ 87 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)_2\text{decacyclen}]$ 88	122

4.3.18	Reduktion des Perylens 18 und Umsetzung mit 86	123
4.3.19	Darstellung von (Hexa- <i>tert</i> -butyl)cobaltocen 101	124
4.3.20	Reaktion von $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{:}\eta^3)\text{decacyclen}$ 70 mit den Dichalkogeniden 15 , 43 , 49-51 , 102 und 103	125
4.3.21	Orthometallierung von Azobenzol 111 durch 63 bzw. 70	127
4.3.22	Reaktion von 70 mit Bis[2-(<i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)ferrocenyl]blei 115	128
4.3.23	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}$ 118	130
5	Anhang	131
5.1	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (<i>Co-Co</i>) 42 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungs- längen und -winkel	131
5.2	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ 70 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungs- längen und -winkel	132
5.3	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ 72 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungs- längen und -winkel	133
5.4	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^6\text{)}_2\text{decacyclen}$ 88 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungs- längen und -winkel	134
5.5	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dicobaltkomplexe.....	135
5.6	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dinickelkomplexe.....	136
5.7	¹ H-NMR Spektrum von Rubicen 29	137
5.8	¹ H-NMR Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ 79 ; Resonanzsignale des koordinierten Rubicens	138
5.9	¹ H-NMR Spektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})$ 80 ; Resonanzsignale des koordinierten Rubicens	139
6	Formelverzeichnis	140
7	Literatur	145

Abkürzungsverzeichnis

a	anisotrope Hyperfeinkopplungskonstante
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Alox	Aluminiumoxid
Aufl.	Auflage
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
Cp	η^5 -Cyclopenta-2,4-dien-1-yl
Cp*	η^5 -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
Cp'	η^5 -1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	korreliertes 2D-NMR Spektrum
CV	cyclische Voltammetrie, Cyclovoltammogramm
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
δ	chemische Verschiebung
ϵ	Extinktionskoeffizient
e	Elektron
EI	Elektronenstoßionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
Fa.	Firma
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocenyl; Ferrocen
gef.	gefunden
g	Elektron-g-Faktor (<i>Lande-Faktor</i>)
Gl.	Gleichung
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante

Kap.	Kapitel
L	Ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Multiplett
M^+	Molekülionenpeak
Me	Methyl
Mes	Mesityl; Mesitylen
MS	Massenspektroskopie
v	Valenzschwingung
Napht	Naphthyl; Naphthalin
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OSW	Osteryoung-Square-Wave
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	quartett
R	Rest
s.	siehe
SCE	Saturated Calomel Electrode; gesättigte Kalomelelektrode
t	Triplett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
UV/Vis	Elektronenabsorptionsspektroskopie
VE	Valenzelektronen
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Übergangsmetallcarbonyle, deren Erforschung eng mit dem Namen HIEBER verbunden sind, gehören zu den bekanntesten metallorganischen Verbindungen.^[1] Prominenter Vertreter dieser Klasse ist das von MOND 1890 entdeckte Nickeltetracarbonyl, das erste binäre Übergangsmetallcarbonyl. Die Strukturen der meisten Carbonyle gehorchen der 18-Elektronen-Regel (Edelgasregel). Diese Carbonyle werden oft als Edukte zur Darstellung weiterer Metallkomplexe genutzt, in dem ein oder mehrere Carbonylliganden durch Arene, Olefine, Lewis-Basen usw. ersetzt werden. Dabei hat sich die Carbonylgruppe als eine nützliche Sonde zur Vorhersage der elektronischen und topologischen Struktur der entstehenden Metallkomplexe herausgestellt.^[2]

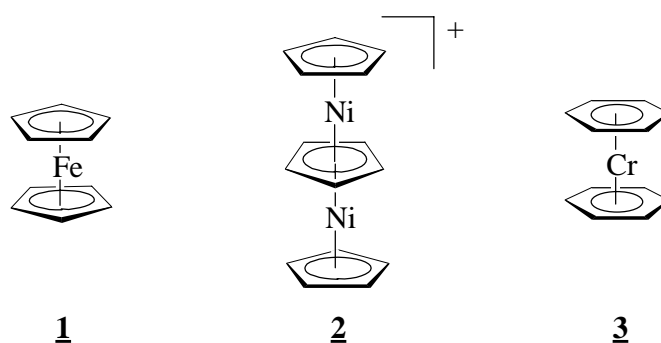


Abb. 1

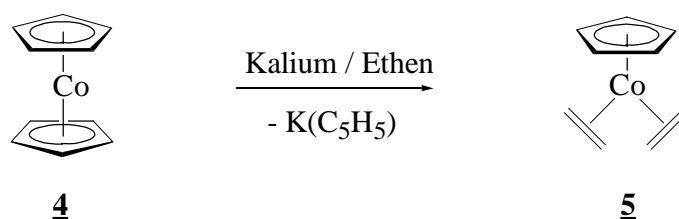
Mit der Entdeckung des Ferrocens 1 durch KEALY und PAUSON 1951 und der unabhängigen Synthese durch MILLER, TEBBOTH und TREMAINE 1952 nahm die Synthese von Organometallkomplexen, insbesondere der nach dem Ferrocen benannten Metallocene bzw. Sandwichverbindungen eine rasante Entwicklung.^[3] Mit Hilfe des Cyclopentadienylrestes gelang nicht nur die Darstellung dieser „einfachen“ Sandwichverbindungen, sondern WERNER konnte 1972 mit dem Tris(η^5 -cyclopentadienyl)dinickel Kation 2 erstmals einen Tripeldeckersandwich-Komplex, dessen Existenz nach massenspektroskopischen Befunden bereits 1962 von SCHUMACHER und TAUBENEST vorausgesagt wurde, darstellen.^[4]

Die Synthese von Sandwichverbindungen beschränkt sich aber nicht nur auf die Verwendung des Cp-Liganden. FISCHER und HAFNER zeigten bereits 1955 mit der

ersten rationellen Synthese des Dibenzolchroms **3**, daß auch andere cyclische π -Perimeter an Metalle koordinieren können.^[5]

In den 60er und 70er Jahren lagen die Schwerpunkte der Sandwich-Forschung noch eindeutig bei den Übergangsmetallen. In den letzten 20 Jahren ist diese jedoch auch immer mehr auf die Hauptgruppenelemente ausgeweitet worden.^[6,7] Geling die Darstellung des Stannocens und seinem Bleianalogon noch unter Verwendung des unsubstituierten Cyclopentadienylrestes, so war es erst mit Hilfe des permethylierten Cp-Liganden möglich, das Siliciumanaloge zu synthetisieren.^[8,9]

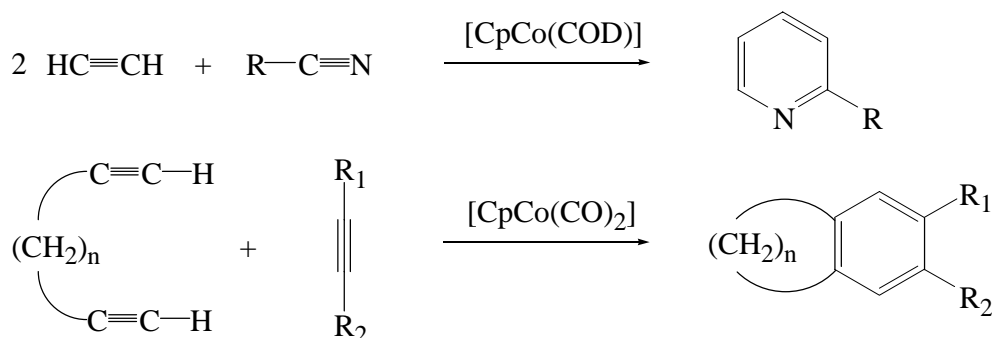
Wie JONAS zeigen konnte, eignen sich die Metallocene der Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel als Edukte zur Darstellung reaktiver Organometall-Fragmente.^[10] So führt der reduktive Teilabbau von Cobaltocen **4** zu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**.^[11]



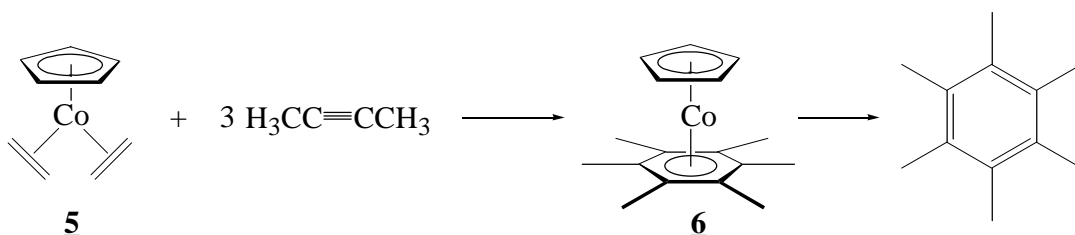
Gl. 1

Die leichte Verdrängbarkeit der Ethen-Liganden macht **5** zu einem vielseitig nützlichen Ausgangsstoff der Organometallchemie. So setzt sich **5** mit Dienen oder Aromaten bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^4\text{-Dien bzw. Aromat})]$ um.

Der folgende Abschnitt gibt eine kurze Übersicht über die Reaktivität von $[\text{CpCo}]$ -Fragmenten, die aus entsprechenden Vorläufern $[\text{CpCoL}_2]$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, CO usw. bzw. $\text{L}_2 = \text{COD}$) entstehen. BÖNNEMANN und VOLLHARDT benutzten unterschiedliche $[\text{CpCoL}_2]$ -Komplexe in der homogenen Katalyse zur Synthese von Pyridinen bzw. zu annelierten Benzolderivaten.^[12,13]

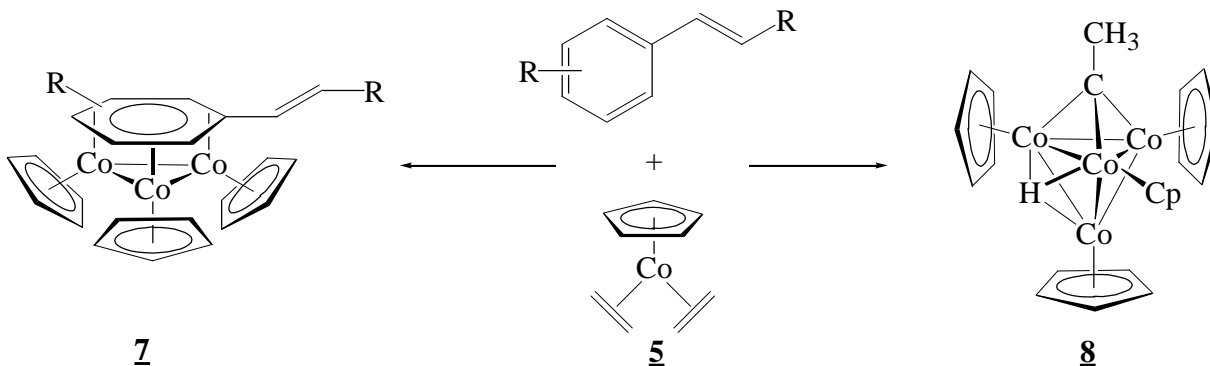


Der Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **5** ist ebenfalls katalytisch aktiv. Hier läßt sich das reaktive Übergangsmetall-Fragment $[\text{CpCo}]$ durch Komplexierung mit dem durch Trimerisierung von 2-Butin gebildeten Hexamethylbenzol abfangen. Mit **6** als Katalysator gelingt sowohl die Cyclotrimerisierung von Alkinen als auch die Cocyclisierung von Alkinen und Nitrilen bei Raumtemperatur.^[11]



Gl. 2

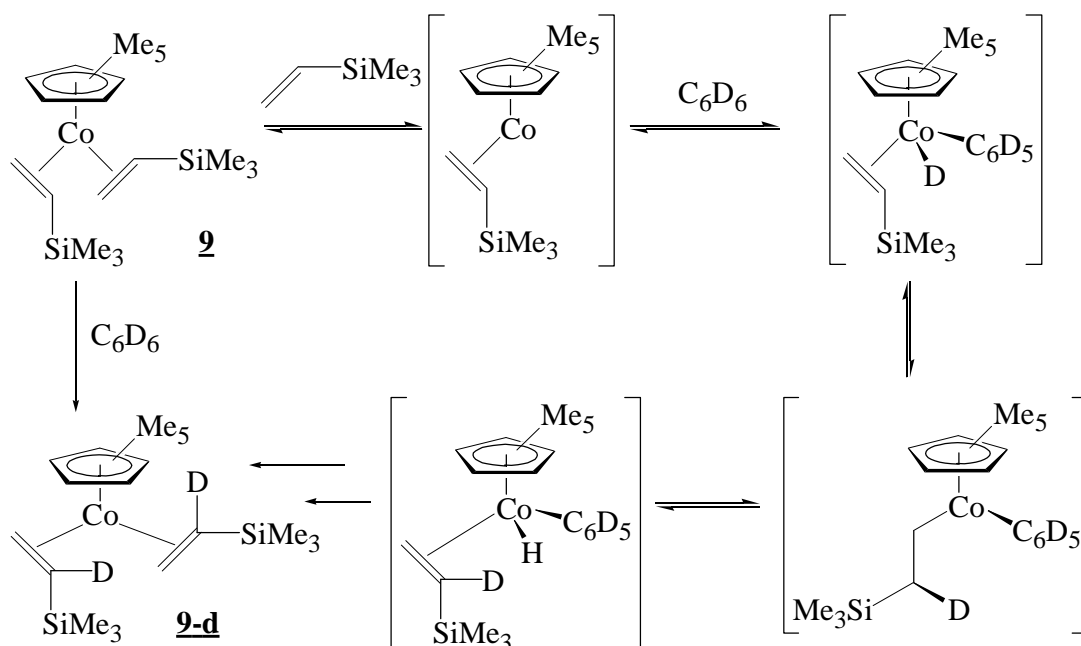
5 und **6** dienen u.a. auch zum Aufbau der trimetallischen Metall Cluster **7**, in denen ein Benzolligand „flächendeckend“ gebunden ist. Daneben entstehen in dieser Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen noch wechselnde Mengen des vierkernigen Cobaltclusters **8**, der durch thermische Zersetzung von **5** entsteht. Die Bildung des Clusters **8** läßt sich nicht vollständig unterdrücken.^[14]



Gl. 3

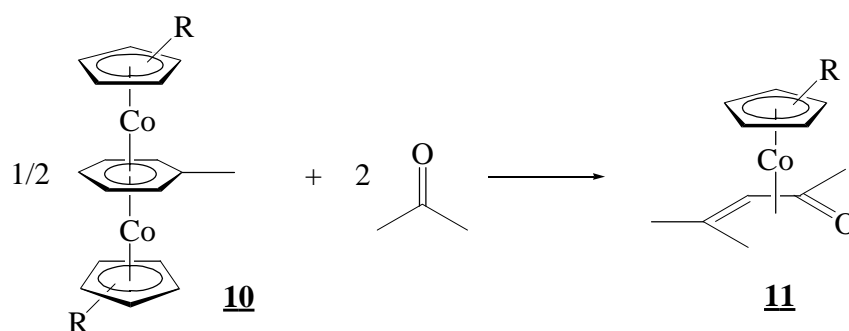
Des weiteren sind die reaktiven $[\text{CpCo}]$ -Fragmente, die durch Dissoziation von einem bzw. zwei Liganden (L) entstehen, in der Lage, C-H Bindungen zu aktivieren.

BROOKHART beobachtete in NMR-Experimenten an **9**, daß in $[\text{D}_6]$ -Benzol der deuterierte Komplex **9-d** entsteht. Dieser H/D-Austausch ist nur mit dem folgenden Reaktionsschema in Gl. 4 vereinbar. Nach Alkendissoziation kommt es zur Koordination von $[\text{D}_6]$ -Benzol unter C-D Bindungsspaltung. Schließlich führen einige Bindungsaktivierungen und Insertionsprozesse zu deuteriertem **9-d**.^[15]



Gl. 4

Wie SCHNEIDER zeigen konnte, sind C_{sp^3} -H Bindungsaktivierungen durch Tripeldecker, die als Quelle für [CpCo]-Fragmente dienen, möglich. Umsetzung der Tripeldecker des Typs **10** mit Ketonen, die über acide α -Protonen verfügen, führen zu den Aldolkupplungsprodukten. Diese sind als Oxadiene η^4 an die entsprechenden [CpCo]-Fragmente koordiniert. Selbst bei Verwendung von Ketonen im Überschuß werden keine freien α,β -ungesättigten Ketone, wie es bei einem katalytischen Prozeß zu erwarten ist, sondern einzig Komplexe vom Typ **11** gefunden.

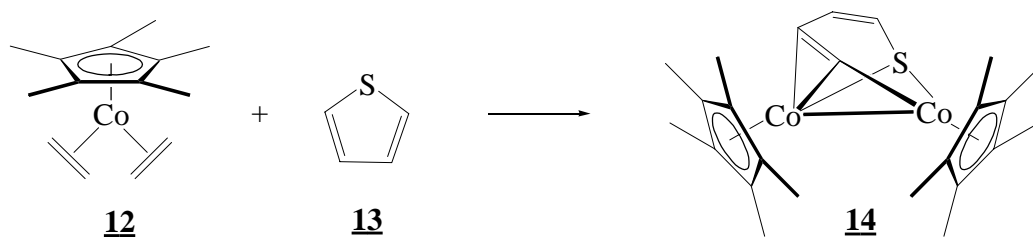


Gl. 5

Die Desulfurierung von Thiophen **13** und Mercaptan Rückständen wird allgemein als Hydrodesulfurierung (HDS) bezeichnet. In diesem Prozeß wird das Rohöl unter hohem Wasserstoffdruck über einen heißen heterogenen Katalysator (500-825°C), der oft aus einer Mischung von Molybdän und Cobalt besteht, geführt.

In einem homogenen Modell-System zur Entschwefelung von Rohöl sind die aus **12** gebildeten [CpCo]-Fragmente in der Lage, C-S Bindungen zu brechen bzw. in

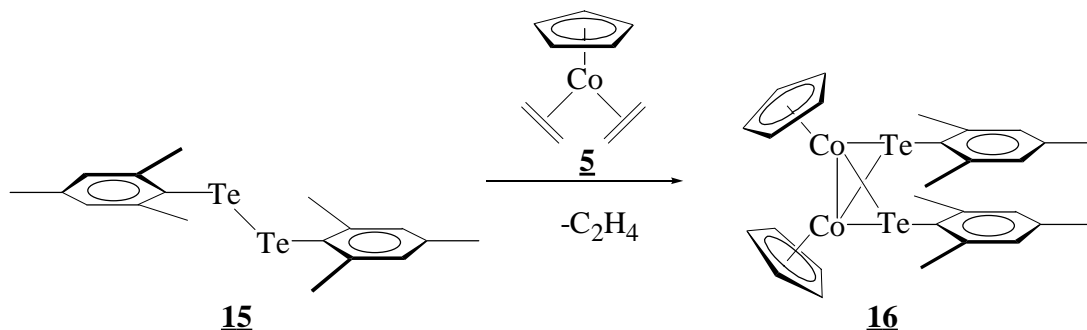
diese Bindungen zu insertieren. In einigen Fällen ist die Isolierung dieser Insertionsprodukte wie z.B. **14** möglich.^[16]



Gl. 6

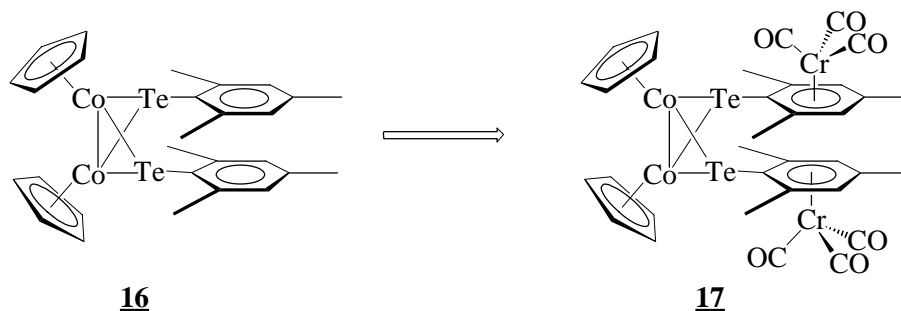
1.1 Durch Chalkogenide verbrückte Mehrkernverbindungen mit direkter Co-Co-Bindung

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die elektronentransferaktive Verbindung **16**, die in unserem Arbeitskreis hergestellt wurde.^[17] Dabei handelt es sich um einen Komplex mit einer direkten Co-Co-Bindung, die zweimal über ein Tellurid μ -verbrückt ist. Seine Darstellung erfolgt durch Bindungsspaltung des Ditellurids **15** durch $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **5**.



Gl. 7

Entsprechend Gl. 8 sollte versucht werden, Komplex **16** am freien Mesitylterminus durch geeignete metallorganische Fragmente wie z.B. $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ zu substituieren, um zu heterobimetallischen Komplexen des Typs **17** zu gelangen.

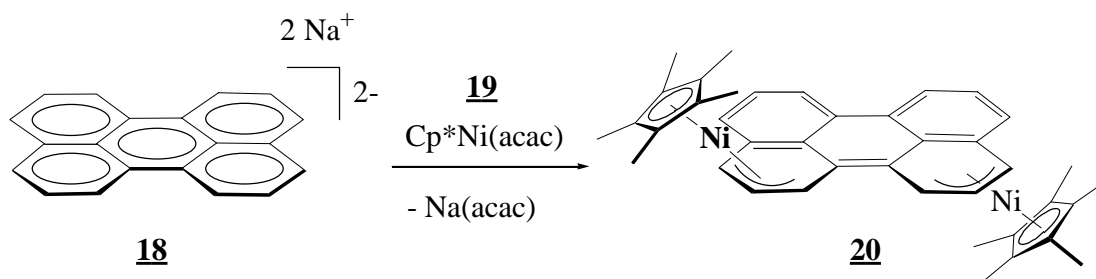


Gl. 8

Eine direkte Metall-Metall Bindung im Co_2Te_2 -Rumpf neben zwei weiteren Metallzentren an der Peripherie läßt ein ausgeprägtes Redoxverhalten erwarten. Daher sind diese Komplexe geeignete Studienobjekte zum Verständnis von Elektronentransferprozessen in Übergangsmetallkomplexen.

1.2 Durch Übergangsmetalle komplexierte Polycyclische Aromaten

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. Hydrocarbons) (PAHs) sind leicht durch Alkalimetalle zu Mono-, Di- und Polyanionen zu reduzieren.^[18] Diese Tatsache ist sehr nützlich bei der Darstellung von bimetallichen und polymetallichen Komplexen. Dabei wird der reduzierte PAH vorgelegt und bei tiefer Temperatur mit der entsprechenden Menge eines geeigneten Übergangsmetallhalbsandwichkomplexes zur Reaktion gebracht. SCHNEIDER hat diese Syntheseroute erstmalig zur Darstellung von bimetallichen Nickelallylkomplexen komplexierter PAHs wie z.B. **20** eingesetzt.^[19]



Gl. 9

Die Reduktion der PAHs erfolgte durch Natriumamalgam. Dabei wird eine Lösung des Perylendianions **18** in THF bei -30°C mit zwei Äquivalenten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})$ **19** umgesetzt. Nach Salzeliminierung entsteht Komplex **20**. In der vorliegenden Arbeit sollte diese Methode auf größere, in Bezug auf ihr Komplexierungsverhalten bislang wenig untersuchte PAHs ausgeweitet werden. Die entstehenden bi- oder polymetallichen Zielkomplexe sollten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie in Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Diese Methode gibt Informationen, wie und in welchem Ausmaß Metallzentren über den verbrückend komplexierten π -Perimeter wechselwirken.

1.3 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Zum Studium des intramolekularen Elektronentransfers in Folge von Metall-Metall-Wechselwirkungen ist die Cyclovoltammetrie besonders gut geeignet. Mit einem geringen Probenbedarf und einer relativ einfachen experimentellen Anordnung lassen sich in kurzer Zeit über Lage und Habitus der Strom-Spannungskurve (Cyclovoltammogramm) Aussagen zu Redoxpotentialen, Substituenteneinflüssen und der elektronischen Kommunikation von Metallzentren treffen.^[20]

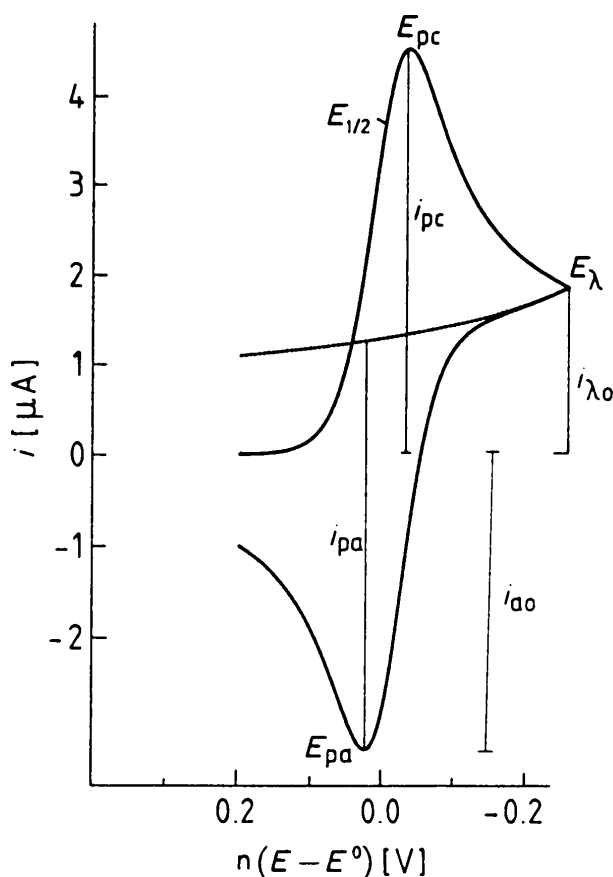


Abb. 2 Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer. Charakteristische Kenngrößen: kathodisches (E_{pc}) und anodisches (E_{pa}) Spitzenpotential, Umkehrpotential (E_{λ}), Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), kathodischer (i_{pc}) und anodischer (i_{pa}) Spitzenstrom, Strom bei E_{λ} ($i_{\lambda 0}$) und anodischer Spitzenstrom zur Grundlinie (i_{a0}).

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. An diese Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential ein sich zeitlich linear änderndes

Potential angelegt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials (E_λ) wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Über die Vorschubgeschwindigkeit (v) wird die Zeitskala des Experiments festgelegt. Das Cyclovoltammogramm stellt eine Strom-Spannungskurve dar, deren typische Form aus den potentialabhängigen Änderungen der Oberflächenkonzentration der Redoxpartner und den damit verbundenen, synchron ablaufenden Diffusionsprozessen an der Elektrodenoberfläche resultiert. Daher setzt sich der an der Arbeitselektrode meßbare Strom aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer und einem Anteil für den Massentransport zusammen. Die Lage der Peaks auf der Potentialachse ist über die Nernst Gleichung mit dem Normalpotential (E_0) des Redoxprozesses verknüpft. Die Peakhöhe und -form gibt eine Information über die Konzentration der Reaktanden bzw. die Zahl der Elektronen, die in diesem Halbzellenprozess übertragen werden.

Die wichtigsten Kenngrößen der Cyclovoltammetrie sind das kathodische (E_{pc}) und anodische (E_{pa}) Spitzenpotential, der kathodische (i_{pc}) und anodische (i_{pa}) Spitzenstrom und das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) (s. Abb. 2).

Der Elektronentransfer zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Substratmolekül verläuft im Idealfalle reversibel, d.h. diffusionskontrolliert. Diagnostische Kriterien hierfür sind:

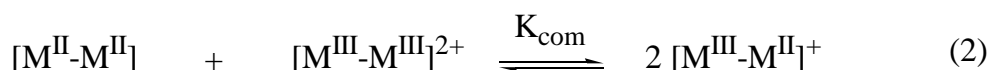
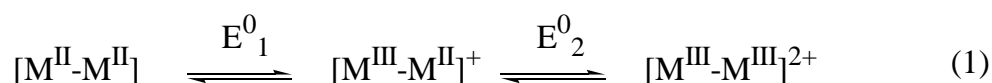
- Unabhängigkeit der kathodischen (E_{pc}) und anodischen (E_{pa}) Spitzenpotentiale von der Vorschubgeschwindigkeit (v)
- Peakseparation der kathodischen (E_{pc}) und anodischen (E_{pa}) Spitzenpotentiale von $\Delta E_p = 56 \text{ mV } n^{-1}$ bei RT; n = Zahl der übertragenen Elektronen
- Verhältnis der kathodischen (i_{pc}) und anodischen (i_{pa}) Spitzenströme ≈ 1
- Lineare Abhängigkeit der kathodischen (i_{pc}) und anodischen (i_{pa}) Spitzenströme von $v^{1/2}$.

Erste Hinweise auf quasireversible Redoxprozesse geben ansteigende Peakseparation bei erhöhter Vorschubgeschwindigkeit. Peakseparationen von mehreren hundert mV kennzeichnen irreversibel verlaufende Elektronentransferreaktionen.

1.4 Gemischtvalente Verbindungen

Wenn ein Elektron von einer Verbindung entfernt wird, die zwei (oder mehr) gleiche Metallzentren enthält, können zwei Extremsituationen resultieren. Entweder ist die Ladung des entstehenden Kations an einem Metallzentrum lokalisiert, d.h. die beiden Zentren unterscheiden sich um eine Oxidationsstufe, oder aber die Ladung ist vollkommen delokalisiert, wodurch beide Metalle den gleichen um 0.5 vergrößerten Valenzzustand besitzen. Nach einer allgemeinen Klassifizierung von gemischtvalenten Verbindungen werden diese Extrema den Klassen I bzw. III nach ROBIN und DAY zugeordnet.^[21] Klasse I Verbindungen zeigen keine Metall-Metall Wechselwirkungen. Ihre physikalischen Charakteristika werden durch die Summe der Eigenschaften, die sich aus den unterschiedlichen Valenzen der isolierten Metallzentren ergeben, hervorgerufen. In Klasse III sind solche Verbindungen einzuteilen, die auf Grund einer starken elektronischen Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren vollkommen neue physikalische Eigenschaften besitzen. Zwischen diesen Extrema sind Verbindungen der Klasse II anzusiedeln, deren Metall-Metall Wechselwirkungen eingeschränkt sind.

Die Einteilung der gemischtvalenten Verbindungen in die verschiedenen Klassen kann z.B. durch cyclovoltammetrische Untersuchungen erfolgen.^[22] Bei Verbindungen, die aus zwei gleichen Metallzentren (z.B. M^{II}) bestehen, gilt:



$$RT \ln K_{\text{com}} = n F \Delta E ; \quad \text{mit } \Delta E = E_2^0 - E_1^0 \quad (3)$$

Da Zweielektronenübertragungen, die in einem Elementarschritt ablaufen, auf Grund der hohen Aktivierungsenergie äußerst unwahrscheinlich sind, findet die Mehrelektronenübertragung in getrennten Schritten statt (1). Jeder heterogene Elektronentransfer wird durch ein entsprechendes Standardpotential (E^0) charakterisiert.

Die Peakseparation dieser Standardpotentiale (ΔE) ist ein guter Indikator für die elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren. Mit Hilfe der Peakseparation kann eine Komproportionierungskonstante (K_{com}) berechnet werden (3). Mit Zunahme der Peakseparation bzw. von K_{com} verschiebt sich das Komproportionierungsgleichgewicht (2) auf die rechte Seite. Das bedeutet, daß die Stabilität der gemischtvalenten Verbindung $[\text{M}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{II}}]^+$ zunimmt. Anhand der Größe von K_{com} werden die Spezies in die verschiedenen Klassen eingeteilt. Dabei gilt näherungsweise: Klasse I $< K_{\text{com}} = 4 <$ Klasse II $< K_{\text{com}} = 10^{13} <$ Klasse III.^[23] Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie ist so das Studium von gemischtvalenten Verbindungen ausgehend von dem stabilsten Vertreter einer Redoxsequenz möglich.

Der Ferrocenylligand eignet sich als guter Indikator zum Studium von Elektronentransferprozessen. Dabei gibt die Peakseparation einzelner Oxidationspotentiale einen Hinweis auf die Metall-Metall-Wechselwirkung. Das folgende Beispiel verdeutlicht den Einfluß des Abstandes zweier Ferrocenyl-Einheiten im Hinblick auf die elektronische Kommunikation der beiden Metallzentren.

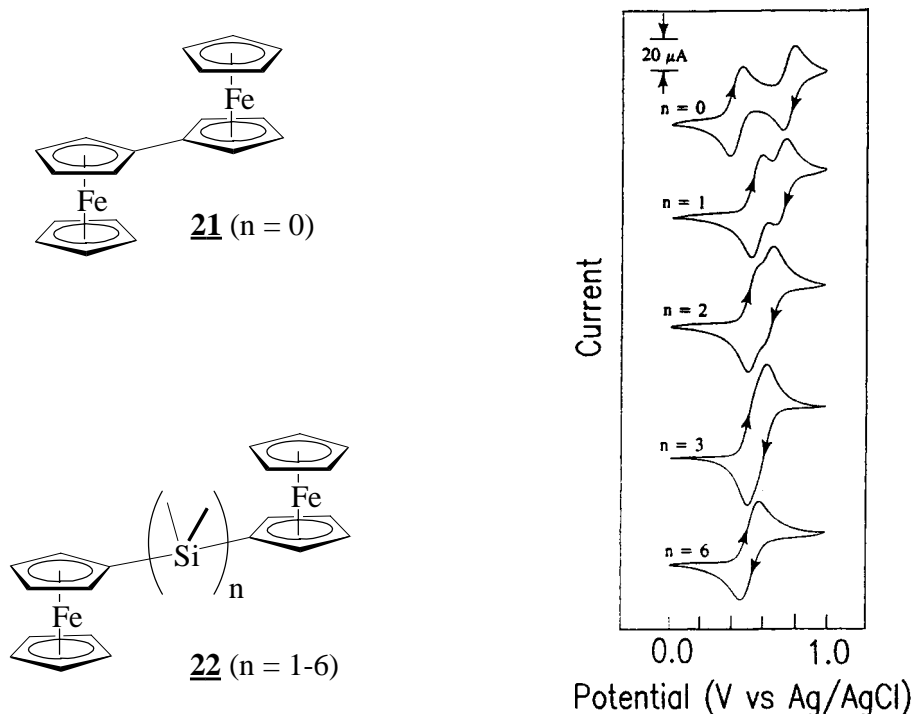


Abb. 3 0.1 mM CH_2Cl_2 Lösungen; $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (0.1 M); Pt-disk Arbeits- und Au-Gegenelektrode.

Den Cyclovoltammogrammen in Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die Peakseparation ausgehend vom Diferrocen 21 ($n = 0$) bei Einschub einer ($n = 1$) bzw. Verlängerung der Silylbrücke ($n = 2-6$) in den Diferrocenylsilanen 22 abnimmt.^[24] Dieses Verhalten wird auch bei Kohlenstoff analogen Diferrocenen beobachtet. Bei Diferrocenylpolyenen besteht die Brücke hingegen aus einer ungesättigten Kette. In diesem Fall ist eine elektronische Kommunikation über drei Doppelbindungen hinweg zu beobachten.^[25] Azo-überbrückte Diferrocene 23 (entspricht in 22 $n = 2$) zeigen eine deutliche Peakseparation.^[26]

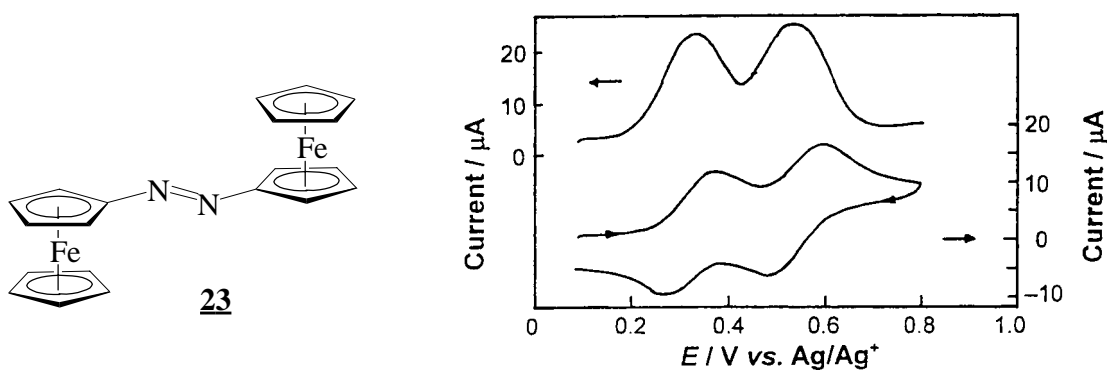


Abb. 4 CV (unten) und Osteryoung square-wave Voltammogramm (oben) von 23.

Die Beispiele aus Abb. 3 und 4 verdeutlichen, wie die chemische Struktur und die Länge der Brücke die elektronische Kommunikation der beiden Ferrocenyleinheiten beeinflussen.

1.5 Ziel dieser Arbeit

Anhand dieser Ausführungen ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgabenstellungen:

- Das JONAS REAGENZ $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** und seine alkylierten Vertreter $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** sollten zum Aufbau heterobimetallischer Dicobaltkomplexe vom Typ **17** genutzt werden.
- Reduzierte, größere PAHs, wie Perylen **18**, Coronen **25**, Dicoronen **26**, Quaterylen **27**, Decacyclen **28**, Rubicen **29**, Acenaphto[1,2-*j*]fluoranthren **30** und Truxen **31**, die in Bezug auf ihr Komplexierungsverhalten bislang wenig untersucht sind, sollten mit geeigneten Übergangsmetallhalbsandwichkomplexen umgesetzt werden, um erstmalig bi- oder polymetallische Komplexe herzustellen, die diese PAHs als überbrückende π -Perimeter enthalten.
- Die nach den oben genannten Methoden synthetisierten polymetallischen Komplexe sollten in Zusammenarbeit mit Prof. P. Zanello, Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena, in Hinblick auf ihre Elektronentransferaktivität mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden.

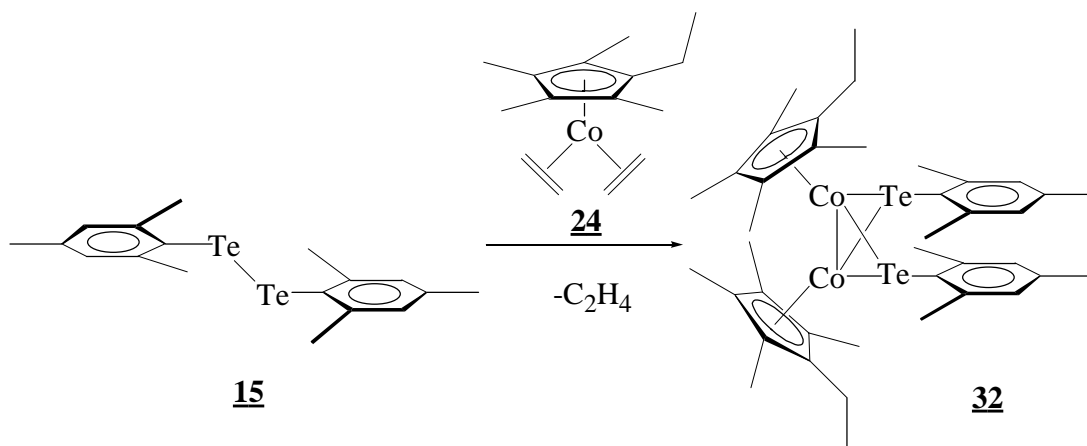
2 Allgemeiner Teil

2.1 Schmetterlingsförmige Dicobaltkomplexe

Eine Reaktion vom Typ der oxidativen Addition führt bei der Umsetzung der Cobalt(I)-bis(ethylen)-Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** mit diversen Dichalkogeniden zur Spaltung der Chalkogen-Chalkogen-Bindung. Es resultieren schmetterlingsförmige Dicobalt(II)-komplexe vom Typ **16** mit direkter Metall-Metall-Bindung.

2.1.1 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2\}$ (Co-Co) **32**

In Hinblick auf die Komplexierung mit einem $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment und die damit verbundene, möglicherweise schlechtere Löslichkeit der Verbindungen vom Typ **17** wurde der Cp-Ligand durch $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ersetzt. So wurden Dimesitylditellurid **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** in Pentan/Diethylether zur Reaktion gebracht. Aus tiefgrüner Lösung (Pentan) kristallisiert **32** in Form von schwarzen Quadrern.



Gl. 10

Für diese Komplexe mit schmetterlingsförmiger Struktur sind mehrere Isomere möglich. In Bezug auf die relative Orientierung der Substituenten an den Chalkogenatomen kann zwischen zwei *syn*-Isomeren (endo und exo) und einem *anti*-Isomer unterschieden werden (Abb.5).^[27]

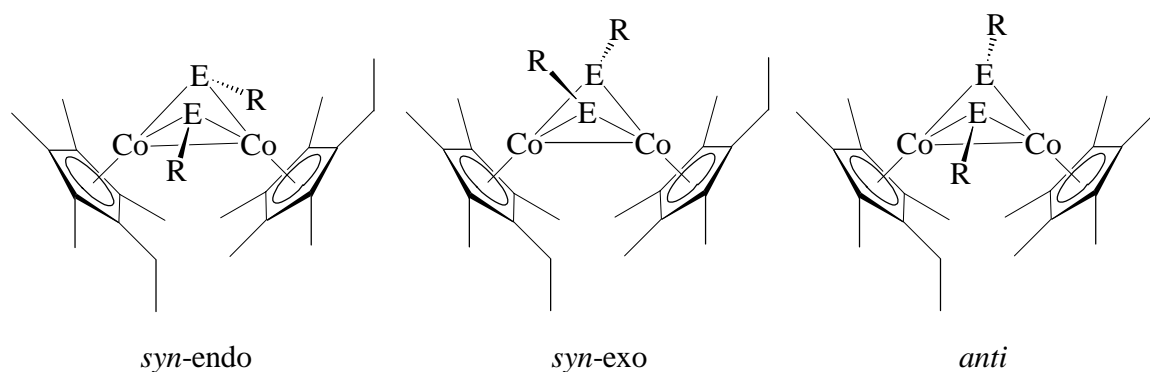


Abb. 5 Mögliche Stereoisomere der Dicobaltkomplexe mit Schmetterlingsstruktur

Im Falle der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** mit Dimesitylditellurid **15** zeigen ^1H -NMR Experimente, daß der entstandene Dicobaltkomplex **32** aus mehreren Stereoisomeren besteht. Temperaturabhängige ^1H -NMR Untersuchungen deuten auf eine gehinderte Rotation der beiden $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden hin (Abb.6).

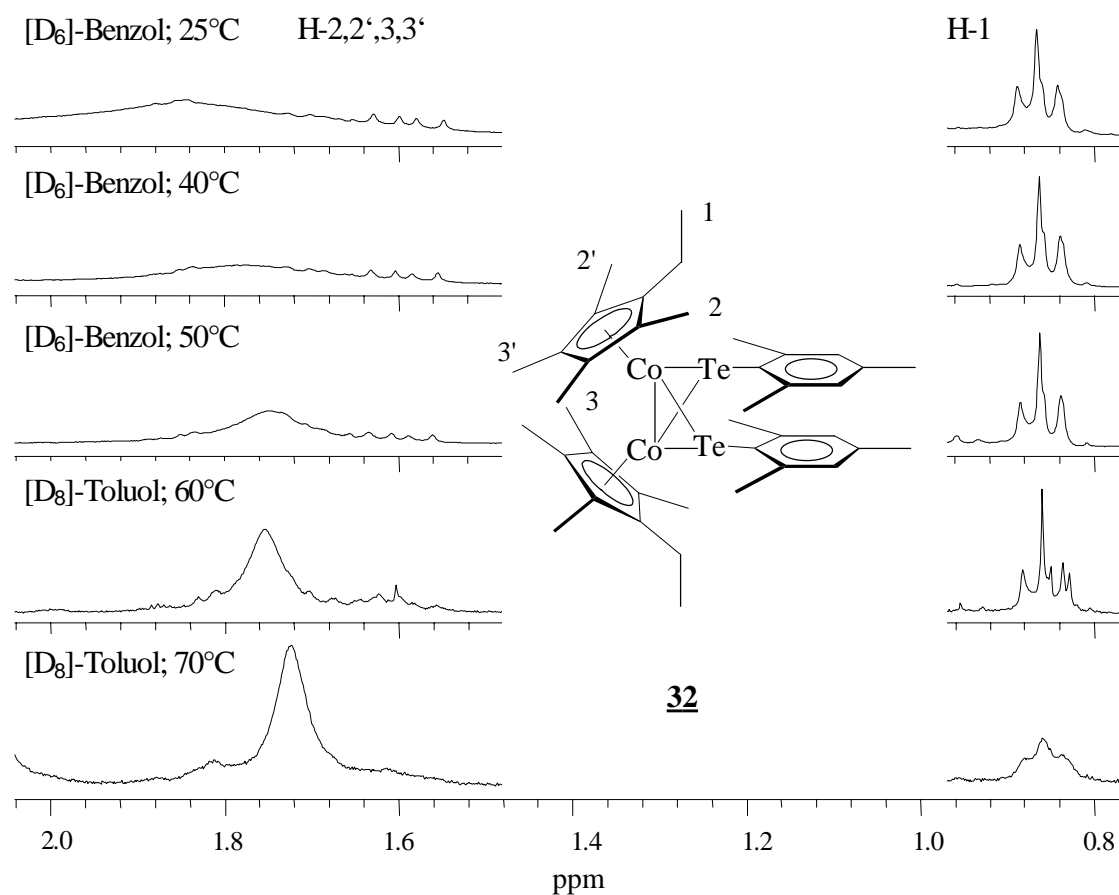
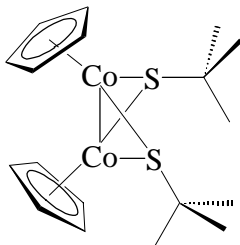
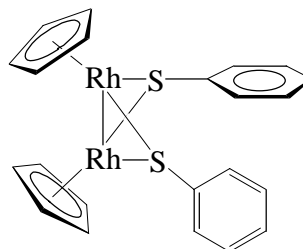


Abb. 6 Temperaturabhängiges ^1H -NMR von **32** im Bereich von 0.8 - 2.0 ppm.

Bei Raumtemperatur erhält man für die Positionen H-2,2',3,3' ein breites Signal bei 2.0-1.7 ppm. Dieses wird durch die verschiedenen gegenseitigen Anordnungen der C₅Me₄Et-Liganden und damit der Inäquivalenz aller Methylgruppen (H-2,2',3,3') hervorgerufen. Die Inäquivalenz wird bei Temperaturerhöhung durch zunehmende Rotation der C₅Me₄Et-Liganden aufgehoben. Das Signal wird deutlich schärfer und liegt mit 1.72 ppm in einem für diesen Liganden typischen Bereich.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2\text{-}\{\mu_2\text{-(S-}i\text{tert.-Butyl)}\}_2$ (*Co-Co*) **33**.^[28] Hier wird jedoch eine gehinderte Rotation des *tert.*-Butylrestes beobachtet. Beiden Komplexen gemeinsam ist, daß sie keine Isomerisierung zeigen. Eine Inversion am Chalkogenatom tritt unter den experimentellen Bedingungen nicht ein.

Im Gegensatz dazu isomerisiert der Rh-analoge Komplex **34** (*anti*-Form) bereits bei Raumtemperatur. Die Umwandlung der *anti*- in eine *syn*-Form wird mit einem Bruch der Rh-S-Rh Brücke, Drehung um die Rh-S Einfachbindung und anschließender Rekombination gedeutet.^[29]

**33****34**

2.1.1.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2$ (*Co-Co*) **32**

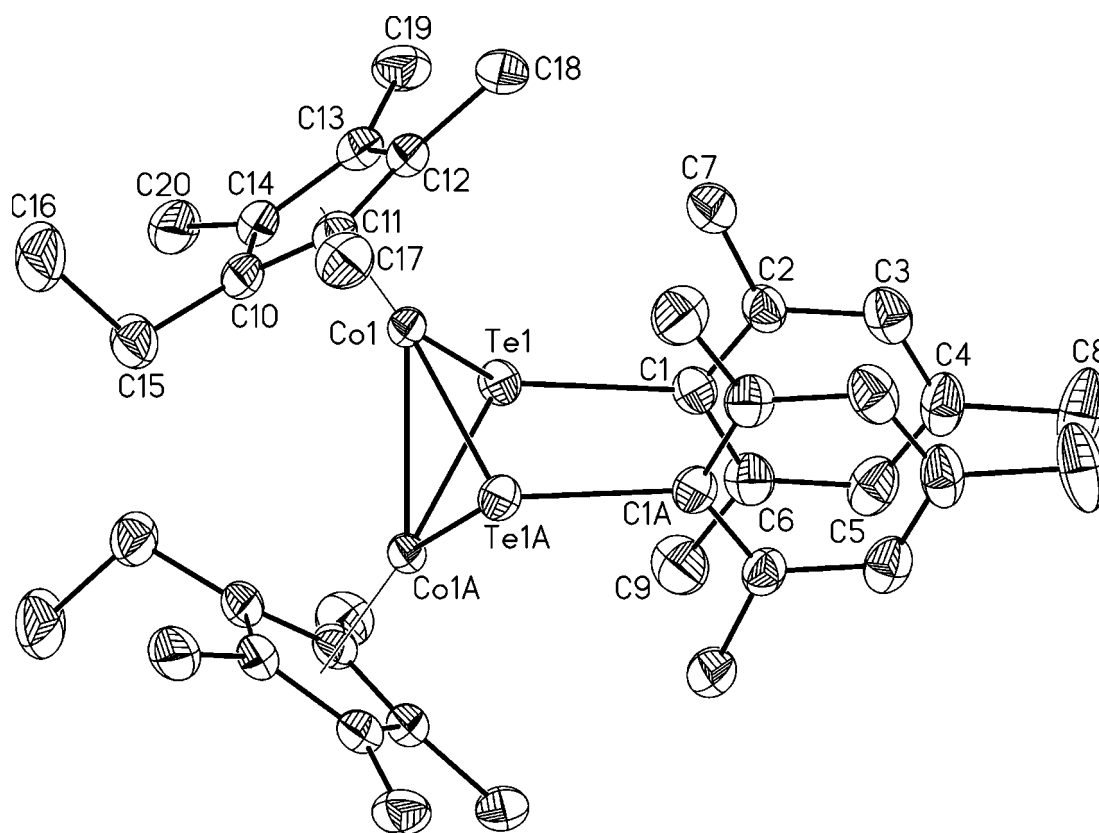


Abb. 7 Molekülstruktur von **32** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-Co' 2.7153(13)/ 2.7049(13)/ 2.6984(12), Co-Te 2.4928(7)/ 2.4993(7)/ 2.4997(7), Te-C 2.189(2)/ 2.185(2)/ 2.196(2), Te-Co-Te' 93.48(3)/ 93.96(3)/ 94.25(2), Co-Te-Co' 65.90(3)/ 65.67(3)/ 65.52(3), Te-Co-Co' 57.17(2)/ 56.99(2)/ 57.00(2), C-Te-Co 115.73(9)/ 113.20(10)/ 113.75(10), C-Te-Co' 112.87(9)/ 116.02(9)/ 116.59(9).

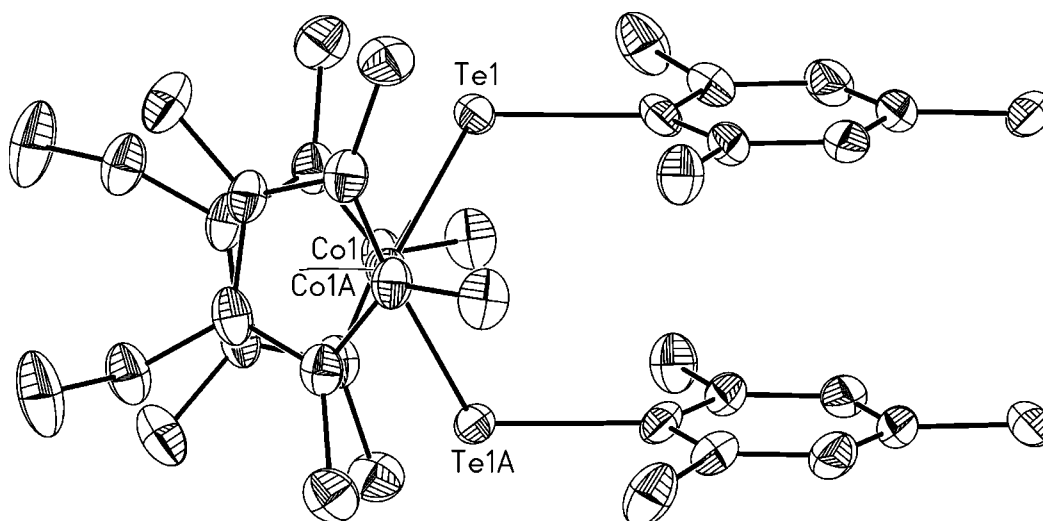
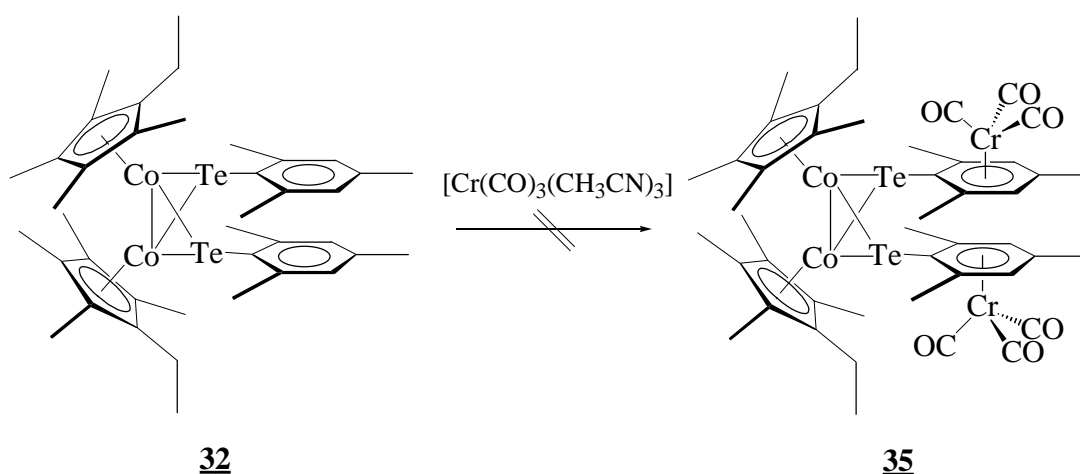


Abb. 8 Blick entlang Co1-Co1A.

Im Gegensatz zu **33** und **34** kristallisiert **32** in der *syn-exo* Form aus Pentan (Abb.8). Die Elementarzelle enthält drei verschiedene *syn-exo* Moleküle von denen zwei eine fehlgeordnete Ethylgruppe des C₅Me₄Et-Liganden aufweisen. Deutlich ist die schmetterlingsförmige Anordnung des Co₂Te₂-Rumpfes zu erkennen. Dabei liegt der Co-Co Abstand mit 2.706 Å (Mittel der verschiedenen Moleküle) im Bereich einer Co-Co Bindung. Dies steht im Einklang mit dem im ¹H-NMR Experiment beobachteten Diamagnetismus. Der Co-Co Abstand im vergleichbaren Komplex [(η^5 -Cp)Co]₂-{ μ_2 -(S-*tert.*-Butyl)}₂] (*Co-Co*) **33** beträgt 2.467 Å. Die stärkere Raumbeanspruchung des C₅Me₄Et-Liganden bewirkt eine Verlängerung der Co-Co Bindung um 0.24 Å. Der Interplanarwinkel beträgt 120.8° (120.4/ 120.9/ 121.2°). Die Summe der Bindungswinkel um das Telluratom ergibt $\Sigma = 295.08^\circ$. Die Größe der Abweichung von 360° ist ein Maß für die Pyramidalisierung am Telluratom.

2.1.2 Umsetzung von [(η^5 -C₅Me₄Et)Co]₂-(μ_2 -TeMes)₂] (*Co-Co*) **32** mit [Cr(CO)₃(CH₃CN)₃]

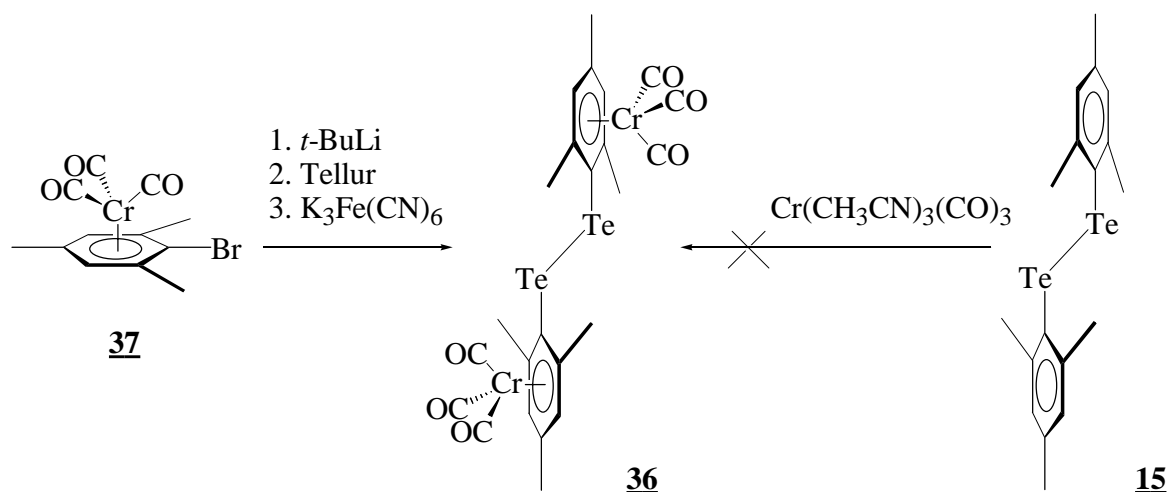
Versuche, Komplex **32** durch Erwärmen mit [Cr(CO)₃(CH₃CN)₃] in Toluol in Komplex **35** zu überführen, scheiterten. Die komplexe Produktmischung konnte nicht näher charakterisiert werden. Möglicherweise könnten die reaktiven [Cr(CO)₃]-Fragmente mit der Co-Co Bindung oder den freien Elektronenpaaren am Tellur reagiert haben.



In den folgenden Experimenten wurde versucht, das $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment auf der Stufe des Dimesitylditellurids **15** einzuführen bzw. ein entsprechendes Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid **36** darzustellen.

2.1.3 Synthese von Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid **36**

Zur Darstellung des Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurids **36** bietet es sich an, das Dimesitylditellurid **15** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ in Toluol umzusetzen. Diese Umsetzung führt allerdings zu einer Produktmischung, die nicht näher untersucht wurde. Vollständig charakterisiertes Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid **36** wird schließlich bei der Umsetzung von $[(\eta^6\text{-Brommesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ **37** mit *tert.*-BuLi in THF bei -78°C , nachfolgender Tellurinsektion und abschließender Oxidation mit $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erhalten.



Gl. 12

Nach chromatographischer Reinigung erhält man das Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ ditellurid **36** in Form eines dunkelbraunen, im Vergleich zum Dimesitylditellurid **15** übelriechenden Pulvers.

2.1.3.1 Kristallstruktur von Bis[(η^6 -mesitylen)(tricarbonyl)chrom]ditellurid **36**

Durch Umkristallisation aus Diethylether können geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturuntersuchung erhalten werden. Abb. 9 zeigt die Molekülstruktur von **36**. Die Te-Te (2.742 Å) und Te-C (2.128 Å) Abstände liegen in einem für Ditelluride charakteristischen Bereich und können mit anderen Bis(aryl)ditelluriden verglichen werden.^[30] Die [(η^6 -Mesitylen)(tricarbonyl)chrom]-Einheiten bieten strukturechemisch ebenfalls keine Besonderheiten. Zu erkennen ist vielmehr die Klavierstuhlform der beiden Einheiten. Bedingt durch den sterischen Raumanpruch der freien Elektronenpaare an den Telluratomen resultiert eine anti-faciale Koordination der beiden [Cr(CO)₃]-Einheiten.

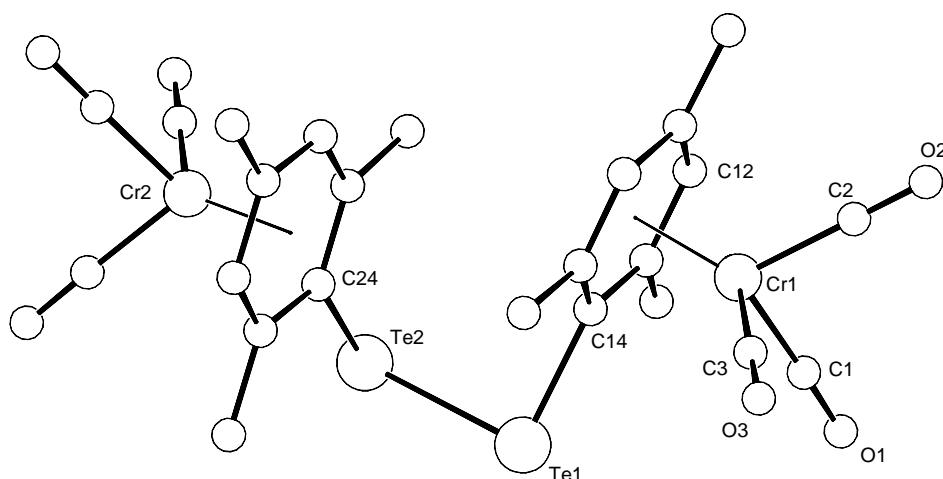
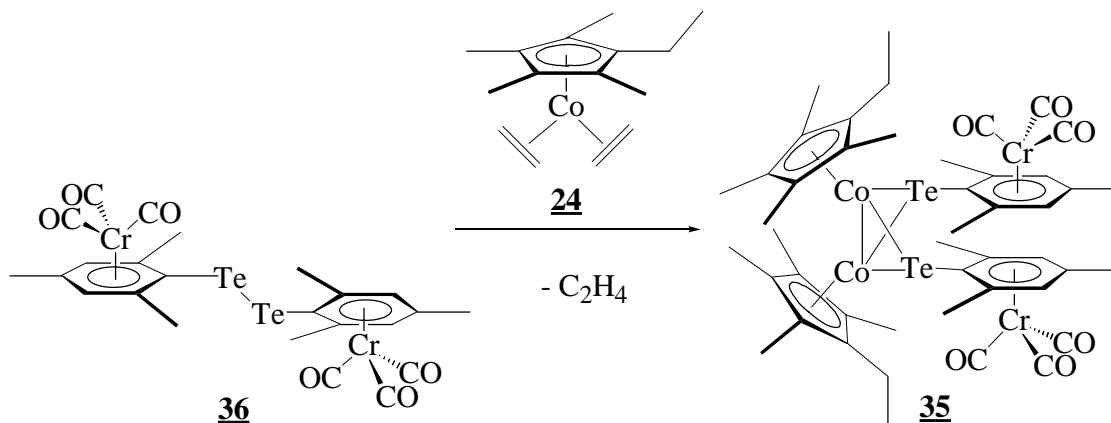


Abb. 9 Molekülstruktur von **36** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Te(1)-Te(2) 2.742(1), Te(1)-C(14) 2.128(3), Cr(1)-C(12) 2.235(3), Cr(1)-C(2) 1.849(4), O(2)-C(2) 1.159(5), C(14)-Te(1)-Te(2) 93.8(1), C(24)-Te(2)-Te(1) 94.6(1), C(1)-Cr(1)-C(2) 91.1(2), C(2)-Cr(1)-C(3) 87.3(2), C(1)-Cr(1)-C(3) 89.2(2), Cr(1)-C(1)-O(1) 177.2(3), Cr(1)-C(2)-O(2) 178.5(3), Cr(1)-C(3)-O(3) 179.0(2).

2.1.4 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtCo})_2(\mu_2\text{-Te}\{(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}\})_2]$ **35**

Zur Darstellung von **35** wird der bereits etablierte Syntheseweg beschrieben. Wird das Ditellurid **36** mit dem Cobalt-bis(ethylen)-Komplex **24** in Diethylether umgesetzt, entsteht eine leuchtend grüne Lösung.

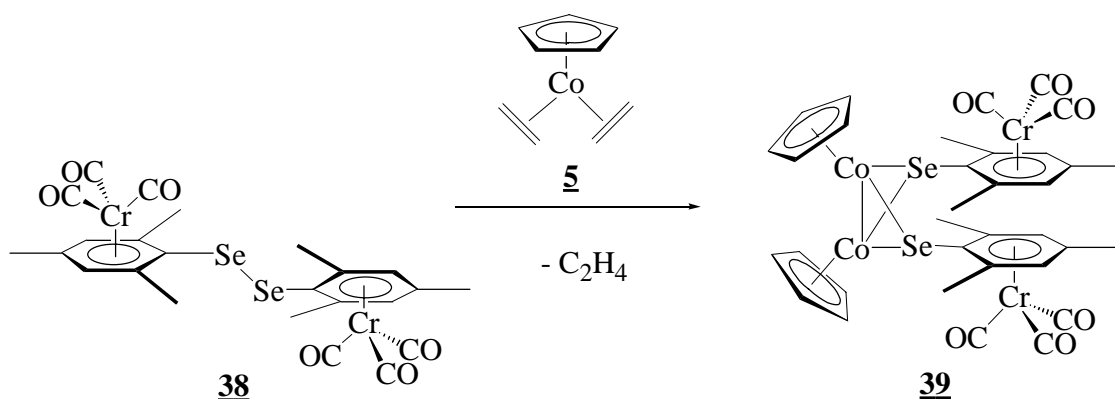


Gl. 13

Im Gegensatz zu den meisten $[(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ -substituierten Verbindungen ist **35** in sämtlichen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Nach chromatographischer Reinigung erhält man ein wachsartiges dunkelgrünes Produkt, das mittels Massen- und NMR-Spektroskopie charakterisiert wird.

2.1.5 Synthese von $[(\eta^5\text{-CpCo})_2(\mu_2\text{-Se}\{(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}\})_2]$ **39**

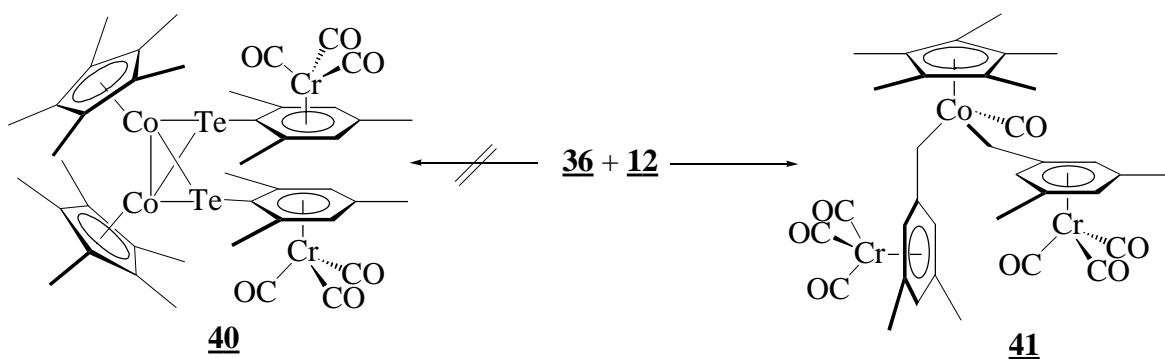
Um die Löslichkeit des Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ -Komplexes etwas zu verringern, wurden entsprechend Gl. 14 das analog dargestellte Bis $[(\eta^6\text{-mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ diselenid **38** und das unsubstituierte $[(\eta^5\text{-CpCo})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** in Diethylether umgesetzt. Auf Grund nun deutlich schlechterer Löslichkeit fällt bereits während der Reaktion feinkristallines braunes **39** aus. Nach Extraktion des Reaktionsrückstandes mit Toluol und Filtration über Celite kristallisiert **39**.



Gl. 14

2.1.6 Umsetzung von Bis[(η^6 -mesitylen)(tricarbonyl)chrom]ditellurid 36 mit [(η^5 -C₅Me₅)Co(η^2 -C₂H₄)₂] 12

Bei der Umsetzung des Ditellurids 36 mit [(η^5 -C₅Me₅)Co(η^2 -C₂H₄)₂] 12 in Diethylether nimmt die Reaktionslösung im Verlaufe einiger Stunden eine grüne Farbe an. Chromatographische Reinigung ergibt ein olivgrünes Eluat, aus dem durch Kristallisation metallisch grau glänzende Kristalle erhalten werden. Zwar zeigen IR- und MS-Spektren die Anwesenheit von [(η^6 -Mesitylen)(tricarbonyl)chrom]-Fragmenten, doch das ¹H-NMR Spektrum läßt sich nicht der erwarteten schmetterlingsförmigen Struktur 40 zuordnen. Zudem sind im ¹³C-NMR Spektrum zwei verschiedene Carbonylkohlenstoffresonanzen sichtbar.



Gl. 15

Erst mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse konnte die exakte Struktur von 41 als Bis(methylen)cobaltcarbonyl-Komplex aufgeklärt werden. Die 16 e⁻ [(η^5 -C₅Me₅)Co(η^2 -C₂H₄)]- oder 14 e⁻ [(η^5 -C₅Me₅)Co]-Fragmente sind in Analogie zum Prozeß der Hydrodesulfurierung (HDS) (s. Einleitung S. 4) in die Te-C-Bindung inseriert.

2.1.6.1 Kristallstruktur von **41**

Komplex **41** enthält als zentrale Einheit ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co(III)}]$ -Fragment in Klavierstuhlform. Neben $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ und CO als π -Liganden ist das Cobaltzentrum über die Methylengruppen zweier $[(\eta^6\text{-Mesitylen})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ -Einheiten σ -gebunden. Die Molekülstruktur von **41** gibt Anlaß zur Spekulation über den Bildungsmechanismus. Als erster Schritt erscheint eine Ethylensubstitution durch einen CO-Liganden der Chromtricarbonyleinheiten unter Ausbildung eines $16\text{ e}^- [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-(CO)Co}]$ -Fragmentes plausibel. Übertragung einer CO-Gruppe vom Chrom auf ein Cobaltatom und zweifache Aktivierung der C-Te Bindung führt formal zum Co(III)-Komplex **41**.

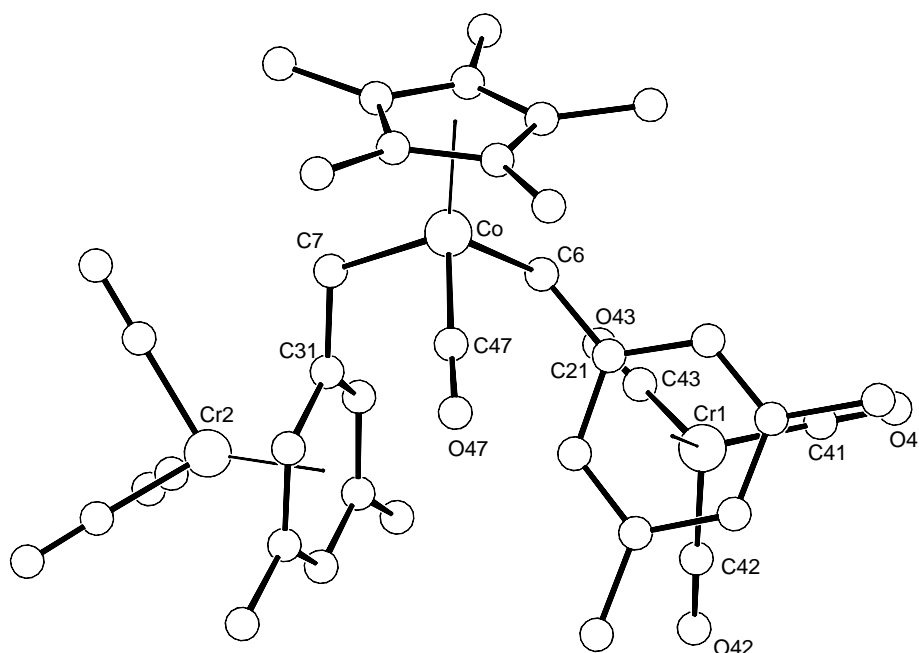
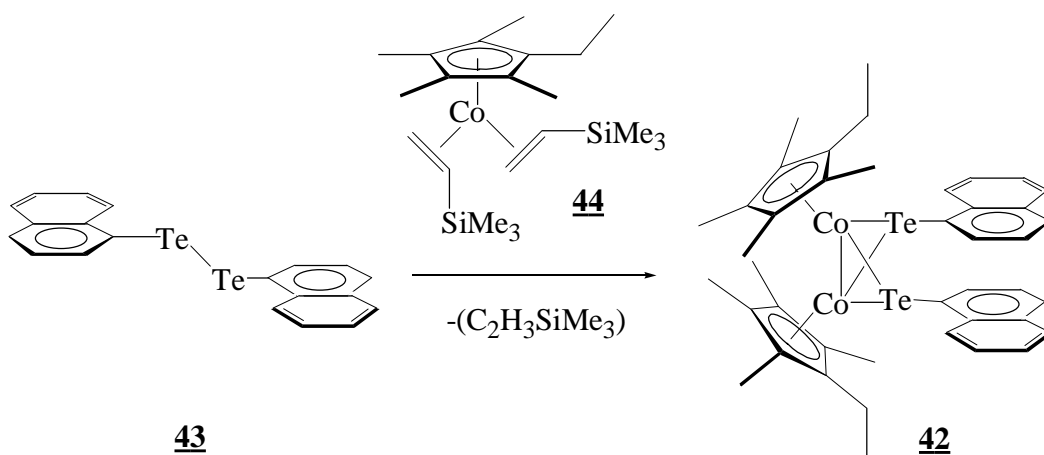


Abb. 10 Molekülstruktur von **41** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel $[\circ]$: Co-C(6) 2.044(4), Co-C(7) 2.063(4), Co-C(47) 1.743(4), C(47)-O(47) 1.138(5), Cr(1)-C(41) 1.836(4), Cr(1)-C(42) 1.829(4), Cr(1)-C(43) 1.833(4), C(41)-O(41) 1.157(5), C(42)-O(42) 1.166(5), C(43)-O(43) 1.166(5), C(6)-C(21) 1.488(5), C(6)-Co-C(7) 90.5(1), C(6)-Co-C(47) 95.3(2), C(7)-Co-C(47) 94.1(2), C(41)-Cr(1)-C(42) 87.6(2), C(41)-Cr(1)-C(43) 90.1(2), C(42)-Cr(1)-C(43) 87.9(2), C(21)-C(6)-Co 116.1(2), C(31)-C(7)-Co 117.3(2), Cr(1)-C(41)-O(41) 178.8(4), Cr(1)-C(42)-O(42) 178.7(3), Cr(1)-C(43)-O(43) 179.4(3), Co-C(47)-O(47) 174.4(3).

2.1.7 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (Co-Co) **42**

Eine weitere Alternative zum Aufbau polymetallischer Komplexe mit schmetterlingsartiger Struktur sollte der Ersatz des Mesitylen- durch einen Naphthylsubstituenten erbringen. Die Umsetzung von Bis(1-naphthyl)ditellurid **43** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **44**^[15] ergibt eine dunkelbraune Lösung aus der sich bei -30°C schwarze Nadeln abscheiden.



Gl. 16

Ein MS-Spektrum dieser schwarzen Nadeln zeigt neben einem schwachen Peak für **42** 926 (10) einen Molekülionenpeak von 1343 (100). Der Molekülionenpeak 1343 entspricht der formalen Zusammensetzung $\text{C}_{64}\text{H}_{82}\text{Co}_4\text{Te}_2$. Er setzt sich aus **42** und zwei weiteren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmenten zusammen. Eine FAB-MS-Messung bestätigt allerdings, daß es sich bei dem Produkt ausschließlich um **42** handelt, was zudem in Einklang mit der Elementaranalyse steht. Das Fragmentierungsverhalten von **42** im MS zeigt die Fähigkeit von $[\text{CpCo}]$ -Fragmenten, freie Dieneinheiten zu komplexieren und so vorhandene Komplexe um eine oder mehrere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Einheiten aufzustocken. In diesen Fällen geben die EI-MS Spektren wichtige Hinweise auf weitere prinzipiell mögliche Aufstockungsexperimente dieser Komplexe.

2.1.7.1 *Syn-anti*-Isomerie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (*Co-Co*) **42**

^1H -NMR Untersuchungen an **42** zeigen ein Vorliegen von zwei Isomeren im Verhältnis 2:1. In Abb. 11 sind diese beiden möglichen Isomere von **42** (*anti* und *syn*) dargestellt. Sie unterscheiden sich in der gegenseitigen Anordnung der Naphthalin-substituenten.

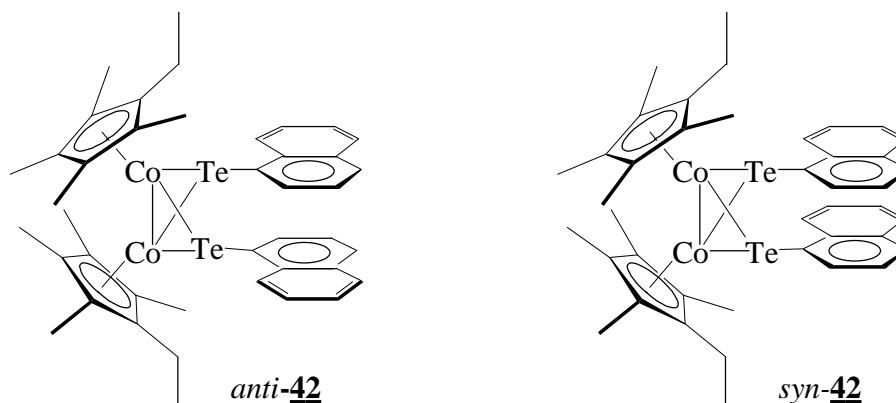


Abb. 11 *Syn-anti*-Isomerie von **42**

Eine Entscheidungshilfe bei der Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren, bietet ein Vergleich mit den ^1H -NMR Spektren von *syn*- und *anti*-[2.2](1,4)Naphthalenophan **45a** bzw. **45b** (Abb. 12).

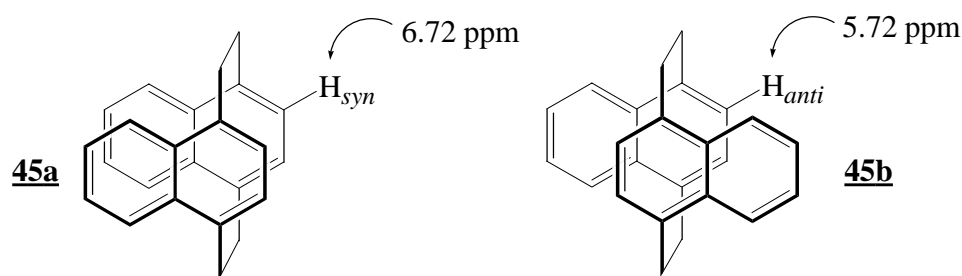


Abb. 12 *syn*- und *anti*-[2.2](1,4)Naphthalenophan **45a** bzw. **45b**

Ein besonderes Augenmerk gilt hier den Protonen, die der Ethanbrücke benachbart sind (in Abb. 12 mit H_{syn} bzw. H_{anti} bezeichnet). Während H_{syn} mit einer Verschiebung von 6.72 ppm noch in einem für Naphthalin typischen Bereich liegt, ist das Signal H_{anti} stark zu hohem Feld verschoben. Die Lage der H_{anti} -Protonen unter dem transannularen Naphthalinring bewirken eine Hochfeldverschiebung von 1 ppm ($\Delta\delta$) auf 5.72 ppm. Dieser Verschiebungsbereich ist für zahlreiche *anti*-[2.2](1,4)Naphtha-

2.1.7.2 Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2]$ (*Co-Co*) **42**

An den schwarzen Nadeln von **42** wurde eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Sie bestätigt das NMR-Ergebnis in Bezug auf das Vorliegen einer *syn-anti*-Isomerie in Lösung.

Die Molekülstruktur von **42** mit eindeutiger Nummerierung und ausgewählten Bindungslängen und -winkeln befindet sich aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang auf S. 131. In Analogie zu $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2]$ (*Co-Co*) **32** kristallisiert **42** in der *syn-exo* Form aus. Das Molekül besitzt die bekannte schmetterlingsartige Struktur mit einem Co-Co Abstand von 2.646 Å, der nur unwesentlich kürzer ist als der Metall-Metall Abstand in **32** (2.7062 Å). Der Interplanarwinkel von **42** beträgt 122.8° (für **32** 120.8°). Die Summe der Bindungswinkel um das Telluratom ergibt $\Sigma = 277.18^\circ$, was in Analogie zu **32** die Pyramidalisierung am Tellur widerspiegelt.

Auffällig ist, daß die Struktur im Bereich des Naphthalinsubstituenten stark fehlgeordnet ist. Ein Grund für diese Fehlordnung scheint die Cokristallisation der verschiedenen *syn*- und *anti*-Isomere zu sein. Eine statistische Verteilung der Isomere auf die vorhandenen Molekülpositionen in der Elementarzelle würde zu diesem Ergebnis führen. Wenn man von der fehlgeordneten Molekülstruktur jeweils zwei gegenüberliegende Naphthalinsubstituenten entfernt, so erhält man die Strukturen der *syn*- und *anti*-Isomere (Abb. 14 und 15).

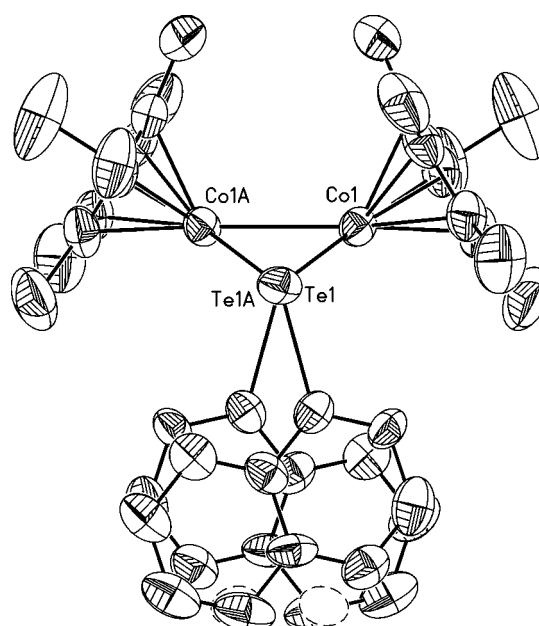


Abb. 14 Blick entlang *Te-Te'* im *anti*-Isomer.

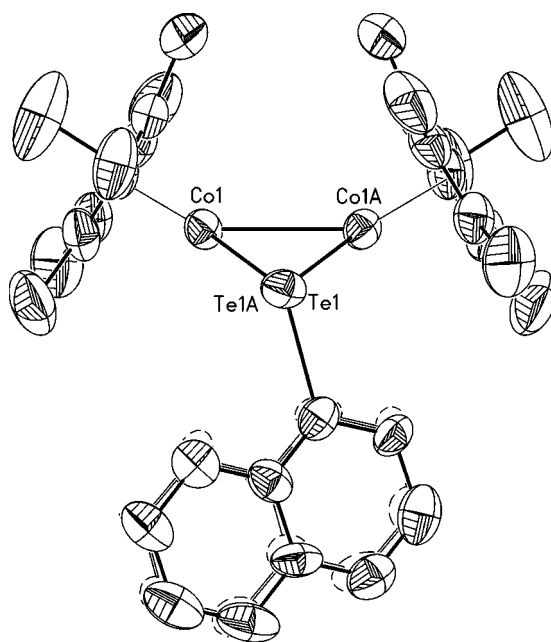
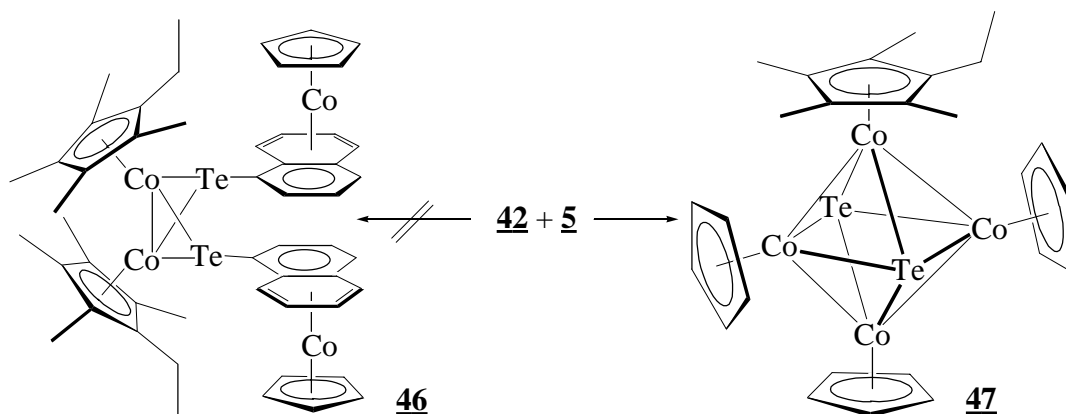


Abb. 15 Blick entlang Te-Te' im syn-Isomer.

2.1.8 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (Co-Co) **42** mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**

Nach der erfolgreichen Variation des Mesitylen- gegen den Naphthalinsubstituenten und der Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (Co-Co) **42** sollte nun versucht werden, **42** durch geeignete Metallkomplexe wie z.B. $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** am Naphthalinterminus weiter aufzustocken. Erste Hinweise auf diese Möglichkeit lieferte bereits das MS-Spektrum von **42**, das den zum Strukturtyp **46** gehörigen Moleküllenpeak zeigte (s. Kap. 2.1.7, S. 23).



Um Komplex **46** darzustellen, werden **42** und **5** zunächst bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes zeigen $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen, daß es sich bei dem Produkt lediglich um nicht umgesetztes **42** handelte.

In einem erneuten Versuch wird die Reaktionsmischung in Diethylether zum Rückfluß erhitzt. Im Verlaufe von zwei Tagen färbt sich die anfangs braune Lösung schwarz-braun. Nach Kristallisation aus Diethylether lassen sich schwarze metallisch glänzende Kristalle gewinnen. $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen dieser Kristalle zeigen zwar, daß sich **42** umgesetzt hat, doch das Spektrum besitzt keinerlei Signale, die einem komplexierten bzw. unkomplexierten Naphthalinsubstituenten zugeordnet werden können. Es besteht ausschließlich aus Signalen, die zwei verschiedenen Cp- und einem $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden zuzuordnen sind. Aus diesem Grund wird vermutet, daß es sich bei dem Produkt um einen Co-Te Cluster handelt.

2.1.8.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_3\text{-(}\mu_4\text{-Te)}_2]$ **47**

Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen eines Co-Te Clusters der Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Co}_4\text{Te}_2$ **47**. Der Verlauf dieser Reaktion verdeutlicht abermals die hohe Reaktivität der $[\text{CpCo}]$ -Fragmente sowie die sich daraus ergebende Problematik hinsichtlich der Einstellung der genauen Reaktionsbedingungen.

Die Molekülstruktur von **47** ist in Abb. 16 dargestellt. Der Co_4Te_2 -Clusterrumpf besitzt eine nahezu ideale Oktaedergeometrie. Er ist lediglich in Richtung $\text{Te}(1)\text{-Te}(2)$ ein wenig gestaucht, was in der Abweichung der Winkel $\text{Co}(1)\text{-Te}(1)\text{-Co}(3)$ 95.47° bzw. $\text{Co}(3)\text{-Te}(2)\text{-Co}(1)$ 94.44° von 90° zum Ausdruck kommt. Der entsprechende Winkel im isostrukturellen Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}_4\text{-(}\mu_4\text{-S)}_2]$ **48** ist mit 101.33° deutlich größer.^[33] Die Co-Co Abstände in **47** sind mit 2.66-2.55 Å im Vergleich zu **48** (2.44 Å) leicht elongiert. Gründe hierfür könnten zum einen die Raumbeanspruchung des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden und zum anderen die Wechselwirkung mit dem im Vergleich zum Schwefel „größeren“ Tellur sein. Diese strukturellen Unterschiede finden ihre Fortsetzung in den spektroskopischen Eigenschaften. So zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ Experiment von **48** ein breites Signal bei 1.3 ppm für die Cp-Liganden, was für den Paramagnetismus der Verbindung spricht. Im Gegensatz dazu erhält man für **47** ein diamagnetisches Spektrum mit zwei scharfen Signalen für die Cp-Liganden bei 4.37 und 4.44 ppm im Verhältnis 1:2.

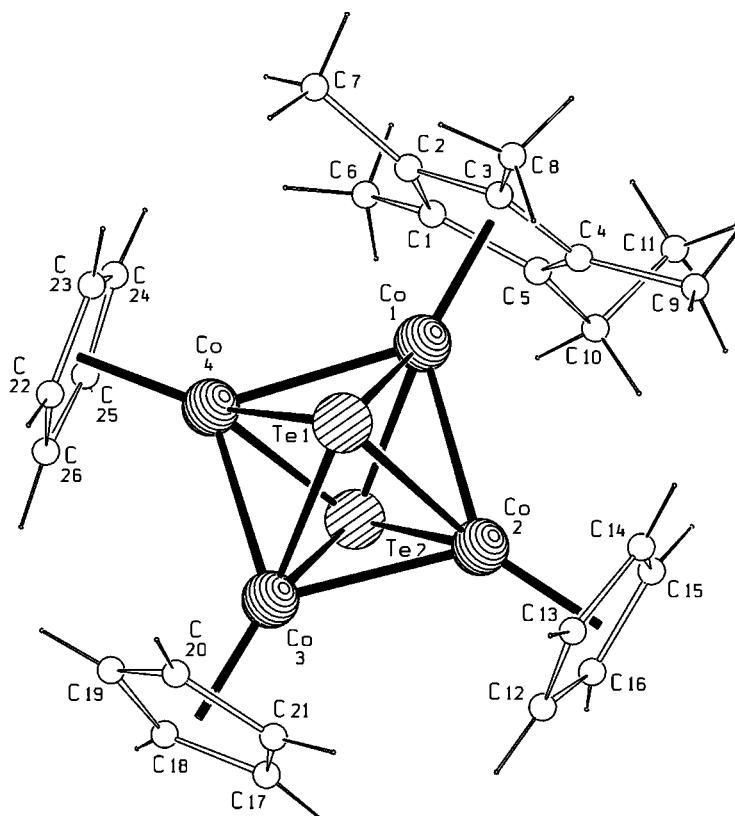
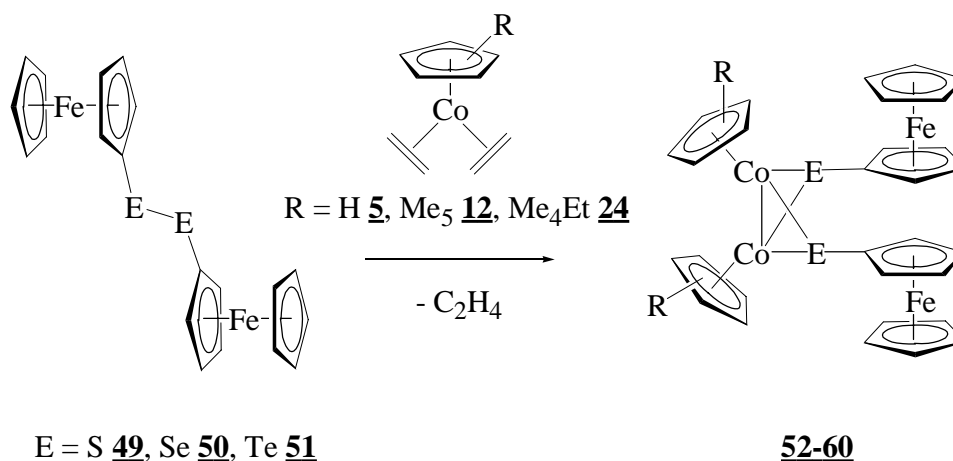


Abb. 16 Molekülstruktur von **47** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co(1)-Co(2) 2.660(1), Co(2)-Co(3) 2.565(1), Co(3)-Co(4) 2.548(1), Co(4)-Co(1) 2.627(1), Te(1)-Co(1) 2.476(1), Te(1)-Co(2) 2.503(1), Te(1)-Co(3) 2.495(1), Te(1)-Co(4) 2.505(1), Te(2)-Co(1) 2.487(1), Te(2)-Co(2) 2.489(1), Te(2)-Co(3) 2.526(1), Te(2)-Co(4) 2.484(1), Co(1)-Co(2)-Co(3) 89.48(4), Co(2)-Co(3)-Co(4) 91.87(4), Co(3)-Co(4)-Co(1) 90.60(4), Co(4)-Co(1)-Co(2) 88.03(4), Co(1)-Te(1)-Co(3) 95.47(3), Te(1)-Co(3)-Te(2) 84.43(3), Co(3)-Te(2)-Co(1) 94.44(3), Te(2)-Co(1)-Te(1) 85.66(3), Co(1)-Te(1)-Co(2) 64.59(3), Te(1)-Co(2)-Co(1) 57.22(3), Te(1)-Co(1)-Co(2) 58.19(3).

2.1.9 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-EFc)}_2$ (Co-Co) **46-54** mit R = H₅, Me₅, Me₄Et und E = S, Se, Te

Der Ferrocenylrest hat sich bereits in zahlreichen cyclovoltammetrischen Untersuchungen als wertvolle intramolekulare Sonde bewährt.^[34] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag es nahe, als weitere Edukte zur Darstellung von redoxaktiven Dicobaltkomplexen Diferrocenyldichalkogenide einzusetzen. In Hinblick auf ihre elektrochemische Aktivität wurden die Edukt-Komplexe sowohl am Cp-Liganden als auch am Chalkogenatom variiert, um den Einfluß dieser Änderungen auf die elektronische Kommunikation zu studieren.

Die Umsetzungen der Diferrocenyldichalkogenide **49-51** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**, **12** bzw. **24** in Diethylether entsprechend Gl. 18 ergeben dunkelbraune Lösungen, aus denen sich durch Kristallisation bei -30°C die entsprechenden Komplexe **52-60** gewinnen lassen. Ein Vergleich der ^1H -NMR Spektren zeigt, daß in diesen Komplexen alle in Abb.5, Kap.2.1.1, S.14 aufgezeigten Stereoisomere realisiert werden.



Gl. 18

2.1.9.1 ^1H -NMR Untersuchung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-EFc})_2\}$ (Co-Co) **52-60**

In Abb. 17 sind die ^1H -NMR Spektren von Dicobaltkomplexen mit Ferrocenylrest, die sich in Bezug auf das verbrückende Chalkogenatom unterscheiden, miteinander verglichen. Gezeigt ist jeweils der Ausschnitt, in dem sich die Signale des Ferrocenylrestes befinden. Spektrum A (**53**) zeigt die für ein monosubstituiertes Ferrocen typischen Signale. Die Protonen des unsubstituierten Cp-Rings (c) liefern ein scharfes Singulett bei 4.20 ppm, während die Protonen des substituierten Cp-Rings ein AA'BB'-Spinsystem darstellen, das in Form zweier virtueller Triplets in Erscheinung tritt. Im Falle von **53** liegen diese bei 3.80 bzw. 3.50 ppm und sind etwas verbreitert. Wie ein Vergleich mit B und C zeigt, liegt in **53** nur ein Isomer vor. Auf Grund des einfachen Habitus des Spektrums kann es sich dabei nur um ein symmetrisches Isomer, also *syn*-endo oder *syn*-exo handeln, bei dem die Umgebung für beide Ferrocenylreste dieselbe ist.

Spektrum B gehört zum Selenhomologen Komplex **56**. Es sind vier Triplets zu erkennen, die auf Grund ihres Integrals jeweils paarweise zusammengehören, wie man dies für zwei verschiedene monosubstituierte Ferrocenylreste erwarten würde. Das Verhältnis beträgt 2:1. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem Vorliegen zweier

symmetrischer Isomere *syn*-exo und *syn*-endo. Wie bei **53** kann jedoch keine weitere Zuordnung getroffen werden.

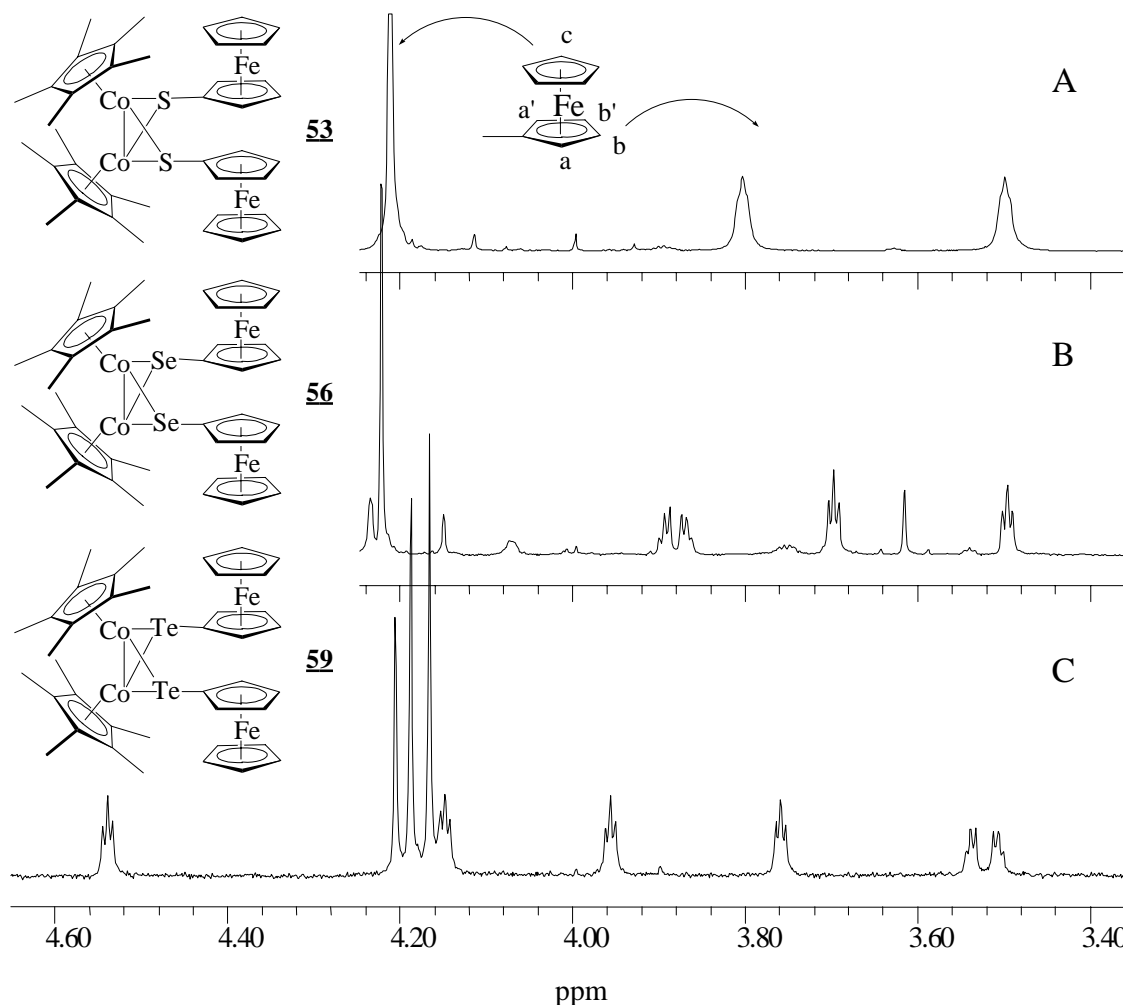


Abb. 17 Vergleich der ^1H -NMR Spektren von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2-(\mu_2\text{-EFc})_2$ (Co-Co); $E = \text{S } \underline{\text{53}}, \text{Se } \underline{\text{56}}, \text{Te } \underline{\text{59}}$.

In Spektrum C (**59**) erkennt man insgesamt sechs Triplets, die zu drei monosubstituierten Ferrocenylresten gehören müssen. Des weiteren gibt es drei deutlich unterschiedliche Singulets für den unsubstituierten Cp-Ring. Die Auswertung der Integrale zeigt, dass zwei monosubstituierte Ferrocenylreste zusammengehören. Dieses Ergebnis ist nur mit einer Mischung aus *anti*- und *syn*-Isomer zu interpretieren, wobei das Verhältnis von *anti* zu *syn* 2:1 beträgt.

Temperaturabhängige ^1H -NMR Untersuchungen an allen drei Komplexen zeigen, daß bis zu einer Temperatur von 70°C keine Isomerisierung und keine Zersetzung beobachtet wird.

2.1.9.2 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeFc)}_2$ (*Co-Co*) **60**

Von Komplex **60**, dessen $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen zu **59** identisch sind und somit für eine *syn-anti*-Mischung sprechen, konnten für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Abb. 18 zeigt die Molekülstruktur von **60**. Zu erkennen ist die für diesen Komplex typische schmetterlingsartige Struktur mit einem zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2$ (*Co-Co*) **32** (2.7062 Å) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (*Co-Co*) **42** (2.646 Å) vergleichbaren Co-Co Abstand von 2.662 Å. Die Pyramidalisierung am Tellur liegt mit einer Summe der Bindungswinkel von 290.63° zwischen **32** (295.08°) und **42** (277.18°).

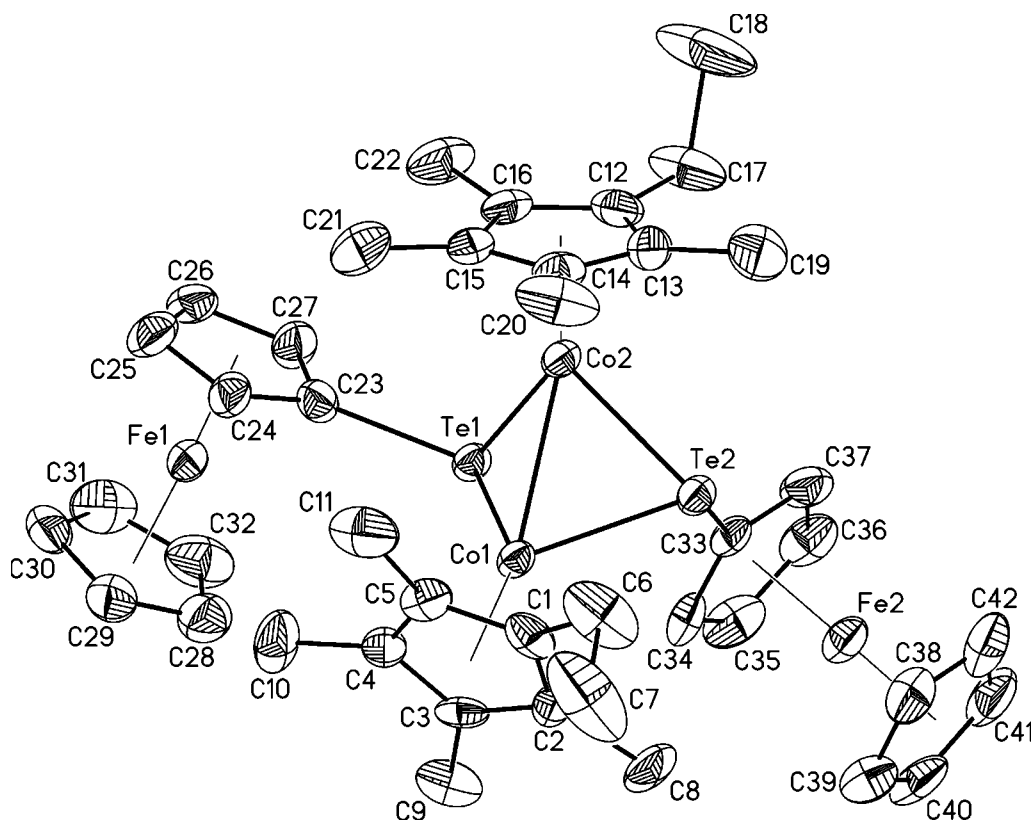


Abb. 18 Molekülstruktur von **60** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Co(1)-Co(2) 2.662(2), Co(1)-Te(1) 2.493(2), Co(1)-Te(2) 2.478(2), Co(2)-Te(1) 2.472(2), Co(2)-Te(2) 2.470(2), Te(1)-C(23) 2.142(7), Te(1)-Co(1)-Te(2) $86.96(6)$, Te(1)-Co(2)-Te(2) $87.61(6)$, Co(1)-Te(1)-Co(2) $64.83(6)$, Co(1)-Te(2)-Co(2) $65.09(6)$, Te(1)-Co(1)-Co(2) $57.21(6)$, Te(1)-Co(2)-Co(1) $57.96(6)$, C(23)-Te(1)-Co(1) $118.3(2)$, C(23)-Te(1)-Co(2) $107.5(3)$.

Abb. 19 zeigt eine weitere Ansicht von **60**. Der Blick entlang der Co-Co Bindung zeigt deutlich die *anti*-Anordnung der beiden Ferrocenylreste. Infolge dieser

Anordnung verringert sich der Interplanarwinkel um 10° auf 109.8° (**32** 120.8° , **42** 122.8°). Es ist ersichtlich, daß eine *syn-exo* Anordnung unter Beibehaltung des Interplanarwinkels auf Grund der sterischen Beeinflussung der beiden Substituenten an den Telluratomen nicht möglich ist. Dies führt bei **32** und **42** zur Aufweitung des Winkels.

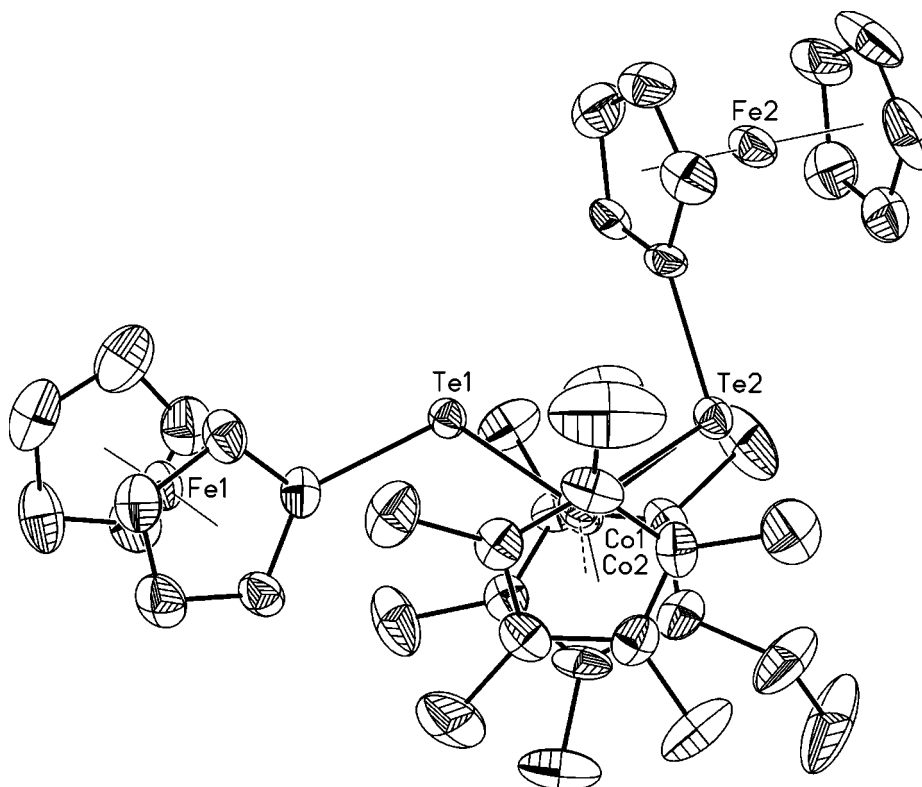


Abb. 19 Molekülstruktur von **60** im Kristall. Blick entlang Co(1)-Co(2).

2.1.10 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dicobaltkomplexe

Eine direkte Co-Co Bindung in Zusammenhang mit überbrückenden Chalkogenid Liganden läßt ein interessantes Redoxverhalten erwarten. Dabei ermöglicht oft erst ein Vergleich der Cyclovoltammogramme einer homologen Serie eine aussagekräftige Interpretation der Ergebnisse. Dies wird am Beispiel des Liganden Dimesitylditellurid **15** und dem entsprechenden Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2$ (*Co-Co*) **32** deutlich. Abb. 20 zeigt das CV von **32**, aufgenommen in zwei verschiedenen Potentialfenstern. Während man bei -0.2 V noch eine teilweise reversible Oxidation erkennt, sind die beiden folgenden Oxidationsschritte irreversibel.

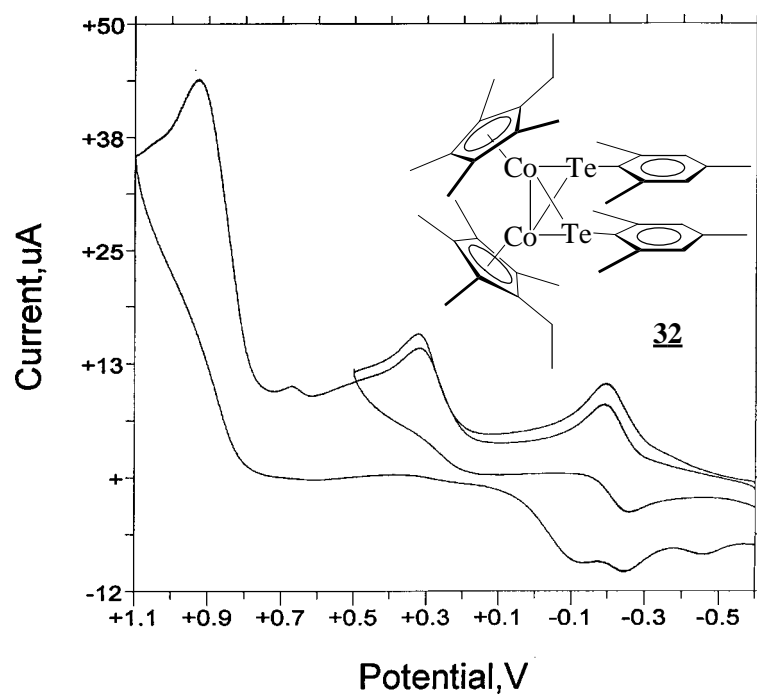


Abb. 20 CV von **32** in CH_2Cl_2 ($1.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.2 V s^{-1} .

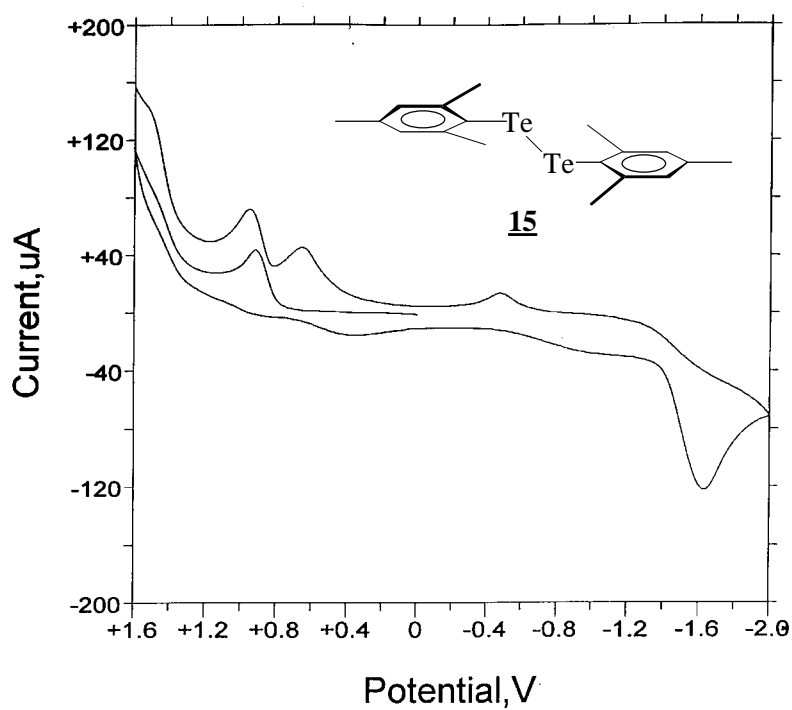


Abb. 21 CV von **15** in CH_2Cl_2 ($2.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.2 V s^{-1} .

Coulometrische Messungen haben gezeigt, daß die erste Oxidation bei -0.2 V eine Einelektronenoxidation ist. Auf Grund der Peakhöhe des zweiten irreversiblen Oxidationsschrittes bei +0.3 V ist davon auszugehen, daß es sich hierbei ebenfalls um eine Einelektronenoxidation handelt. Ein Vergleich mit dem CV des Dimesitylditellurids **15** (Abb. 21) zeigt, daß die Redoxstufe bei +0.9 V eine Multielektronenoxidation des Liganden darstellt. Der Ligand könnte bei der zweiten irreversiblen Oxidation freigesetzt worden sein.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die erste Oxidation am Cobaltzentrum erfolgt und dem Redoxpaar **32**^{0/+} zuzuordnen ist. Das erzeugte Monokation erweist sich unter den experimentellen Bedingungen als nicht stabil. Eine weitere Elektronenabgabe des Komplexes bei +0.3 V (**32**^{+2/+}) führt zur Zersetzung. Das Auftreten zweier separierter Oxidationen spricht für eine elektronische Kommunikation der beiden Cobaltzentren. Zwar erlaubt die Irreversibilität des zweiten Prozesses keine genaue Aussage über die Größe der Komproportionierungskonstanten (K_{com}), doch ein Robin-Day Klasse I Verhalten kann ausgeschlossen werden.

2.1.11 Redoxverhalten der Ferrocenylchalkogenid überbrückten Dicobaltkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-EFe})_2$ (Co-Co) (**52-60**)

Abb. 22 zeigt exemplarisch das Redoxverhalten der Diferrocenyldichalkogenide am Beispiel des Diferrocenyldiselenids **50**. Trotz der relativ langen Diselenidbrücke, mit einem Se-Se Abstand von 2.29 Å und einem C-Se Abstand von 1.93 Å wird eine Kommunikation der beiden Eisenzentren realisiert.^[35] Das CV von **50** zeigt eine deutliche Peakseparation ($\Delta E = 0.19$ V), mit der sich für K_{com} ein Wert von 1.6×10^3 berechnen läßt. Somit gehört die gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies zur partiell delokalisierten Klasse II nach ROBIN und DAY. Als Erklärung für die elektronische Kommunikation erscheint die Fähigkeit der Chalkogenatome, über ihre freien Elektronenpaare bzw. ihre gute Polarisierbarkeit den Elektronentransfer zu unterstützen, plausibel.^[36]

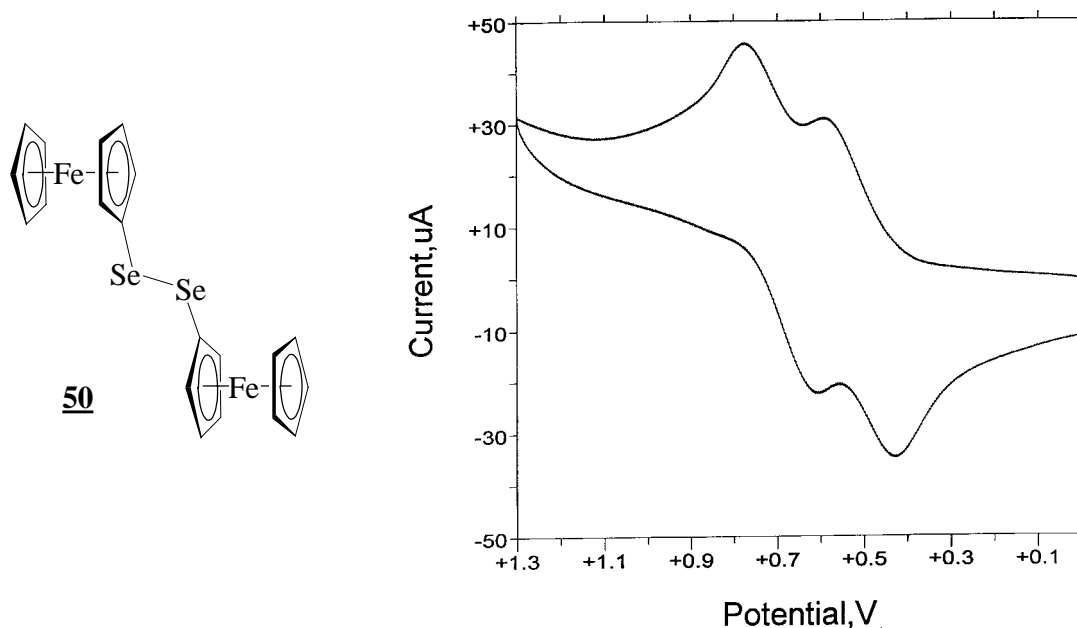


Abb. 22 CV von **50** in CH_2Cl_2 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.2 Vs^{-1} .

Wie wird nun das Redoxverhalten der Diferrocenyldichalkogenide durch die Komplexierung an den beiden Cobaltzentren z.B. in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2-(\mu_2\text{-SFC})_2$ (Co-Co) **54** beeinflusst?

Abb. 23 zeigt das Redoxverhalten von **54**. Durch Vergleich mit dem CV von **32** (Abb. 20) kann die erste reversible Redoxstufe **54**^{0/+} bei -0.3 V einer Einelektronenoxidation (coulometrisch bestimmt) am Cobalt zugeordnet werden. Eine Zuordnung der beiden Redoxstufen bei $+0.6 \text{ V}$ ist auf Grund von Adsorptionsphänomenen an der Elektrode und durch die Nähe der beiden Stufen bei Betrachtung des einfachen CV Experimentes nicht möglich. Eine andere Aufnahmetechnik (OSW in Abb.25b) hilft, die teilweise überlagerten Redoxstufen aufzulösen. Dabei handelt es sich in Analogie zu **32** zunächst um eine weitere Oxidation am Cobalt (**54**⁺²⁺, $+0.4 \text{ V}$) gefolgt von einer Zweielektronenoxidation der beiden Ferrocenylreste ($+0.6 \text{ V}$). Dieses Verhalten bedeutet, daß über den Co_2S_2 -Clusterrumpf keine Kommunikation der beiden Eisenzentren der Ferrocenylreste erfolgt, während die beiden Cobaltzentren weiterhin stark gekoppelt sind. In diesem Zusammenhang kann ein K_{com} Wert von 3×10^{13} berechnet werden, der eine Einteilung der gemischtvalenten Verbindung in Klasse III nach ROBIN und DAY ermöglicht.

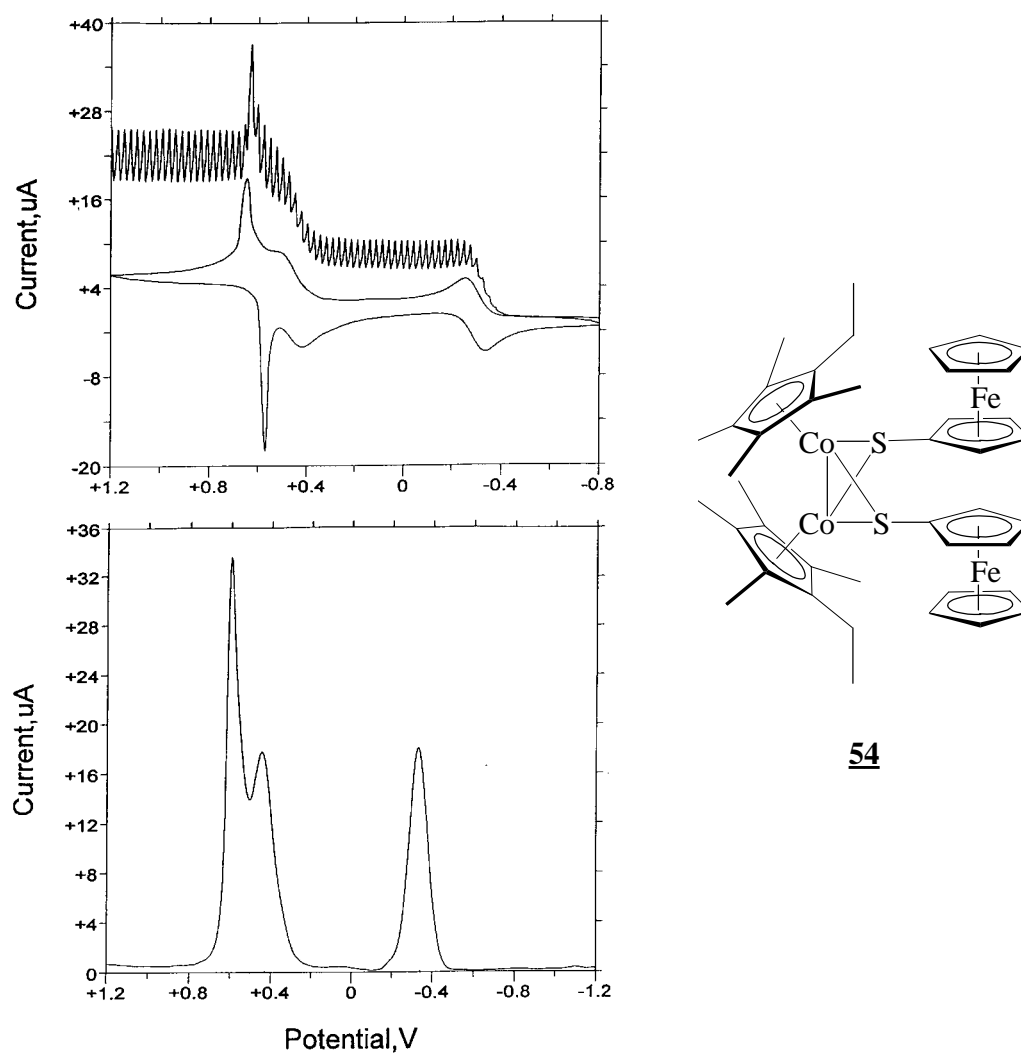


Abb. 23 CV von **54** in CH_2Cl_2 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1});
 a) CV und Voltammogramm an einer Elektrode mit periodischer Erneuerung der Diffusionsschicht, 0.2 Vs^{-1} ; b) OSW, 0.1 Vs^{-1} .

Interessanterweise stabilisiert der Ferrocenylrest den Komplex während des CV Experiments. Dies kommt in der chemischen Reversibilität der beiden cobaltzentrierten Redoxstufen und der Stabilität des Monokations **54**⁺, die eine in situ ESR Untersuchung gestattet, zum Ausdruck. Das ESR Spektrum des Monokations **54**⁺ (Abb. 24) zeigt ein breites Octuplett. Diese Hyperfeinaufspaltung lässt sich mit einem ungepaarten Elektron erklären, das sich in einem metallzentrierten Orbital befindet und mit dem Kernspin eines Cobaltzentrums ($I_{\text{Co}} = 7/2$) koppelt.

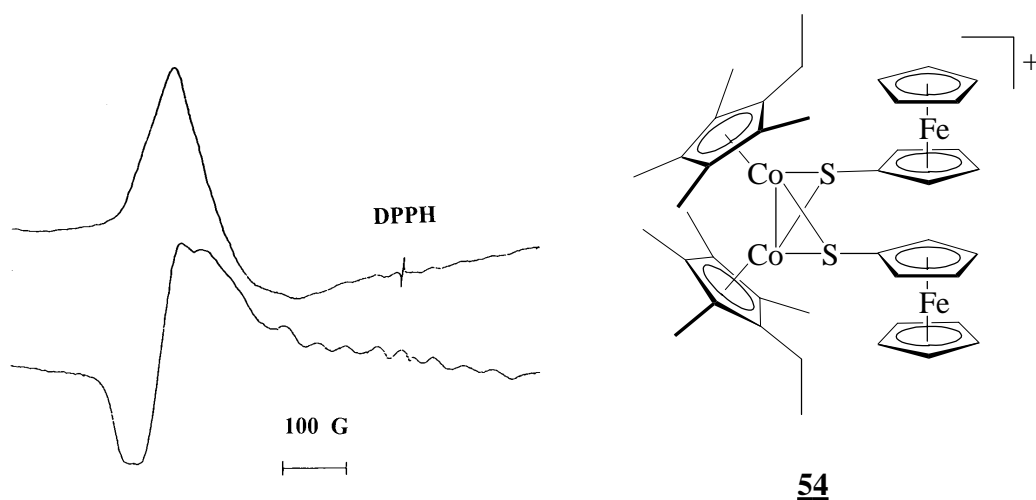


Abb. 24 ESR Spektrum von **54**⁺, X-Band, 110 K.

Die homologen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-SeFc})_2$ (*Co-Co*) **57** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeFc})_2$ (*Co-Co*) **58** unterscheiden sich in ihrem Redoxverhalten kaum von **54**. Ihre Monokationen sind ebenfalls stabil und lassen ESR spektroskopische in situ Messungen zu.

Abb. 25 verdeutlicht einen typischen Trend, den man in CV Experimenten feststellen kann, wenn Liganden durch Alkylgruppen substituiert werden.^[37]

Der Ersatz des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ - durch den unsubstituierten Cp-Liganden bewirkt, daß die erste Redoxstufe von **60** (-0.26 V) um 0.3 V gegenüber **58** (+0.08 V) kathodisch verschoben wird. Der elektronenschiebende Effekt der Alkylsubstituenten erleichtert eine Oxidation am Cobaltzentrum. Die Verschiebung der Redoxstufen zu höherem Potential wirkt sich auch auf die zweite Oxidation von **58** aus, die nun vollkommen von der unveränderten eisenzentrierten Zweielektronenoxidation überlagert wird.

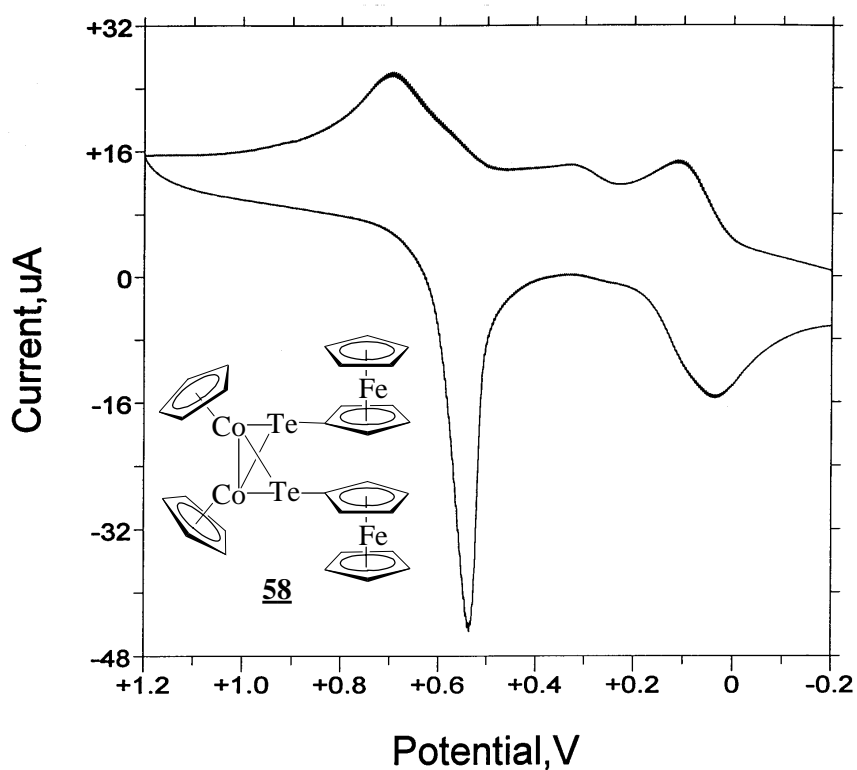


Abb. 25 CV von 58 in CH_2Cl_2 ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.02 Vs^{-1} .

Eine detaillierte Übersicht der CV- und ESR-Daten der Dicobaltkomplexe $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-TeMes})_2]$ (*Co-Co*) 32, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-TeNapht})_2]$ (*Co-Co*) 42, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-SFc})_2]$ (*Co-Co*) 54, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-SeFc})_2]$ (*Co-Co*) 57, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-TeFc})_2]$ (*Co-Co*) 60, $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-TeFc})_2]$ (*Co-Co*) 59 und $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-TeFc})_2]$ (*Co-Co*) 58 befindet sich in tabellarischer Form im Anhang auf S.135.

2.2 Durch Übergangsmetalle komplexierte Polycyclische Aromaten

Die Darstellung von Komplexen, in denen ein Übergangsmetall einen cyclischen π -Perimeter koordiniert, ist durch Salzeliminierung möglich. In dieser Reaktion wird ein Übergangsmetallsalz bzw. –halbsandwichkomplex mit dem Anion des π -Perimeters umgesetzt. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, um zu Anionen cyclischer π -Perimeter zu gelangen. Zum einen führt die Metallierung von C-H aciden Verbindungen (z.B. Cyclopentadien) zu salzartig aufgebauten Cyclopentadienylverbindungen, die mit der Darstellung des Kaliumcyclopentadienids durch THIELE bereits 1901 ihren Ursprung fanden.^[38] Ihre Umsetzung mit Übergangsmetallsalzen ergibt z. B. die entsprechenden Metallocene. Zum anderen gelingt es, PAHs auf Grund ihrer tief liegenden LUMOs leicht zu reduzieren. In den 20er Jahren zeigte SCHLENK, daß eine Reduktion von π -konjugierten Systemen mit Hilfe von Alkalimetallen möglich ist.^[39] Diese führt in schrittweise erfolgenden Einelektronentransferschritten oft zu Dianionen. Die röntgenkristallographische Charakterisierung der Di- und Polyanionen von PAHs ist eng mit dem Namen BOCK verbunden.^[40]

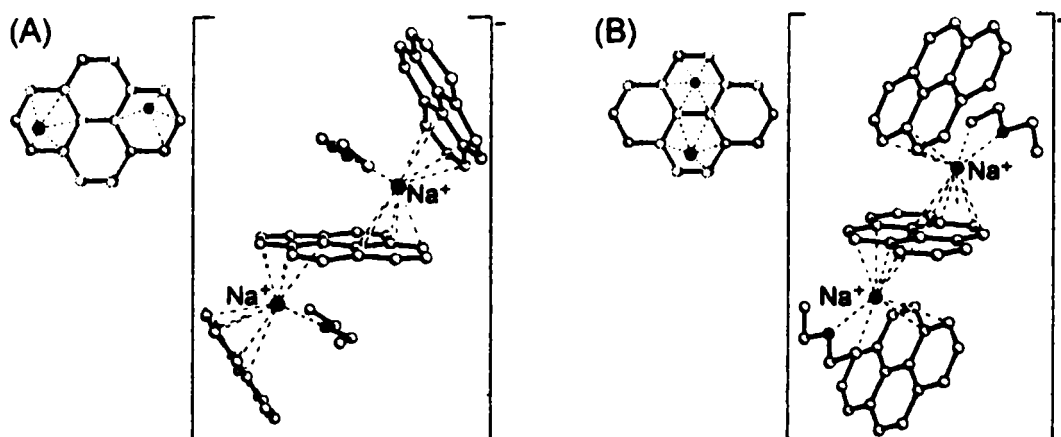


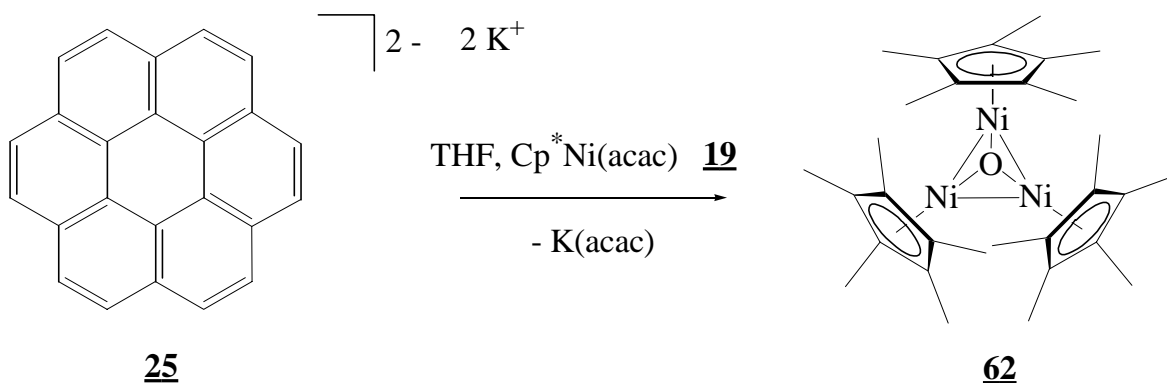
Abb. 26 Polymorphe Modifikationen des Kontaktionspaars Pyren Natrium Diethylether

Ein interessantes Beispiel (Abb. 26) zeigt, daß der Ort der Alkalimetall-Komplexierung der reduzierten PAHs oft von den Reaktionsbedingungen abhängt. Nach Reduktion von Pyren **61** in Diethylether an einem reaktiven Natriumspiegel kristallisieren zwei polymorphe Modifikationen des Kontaktionspaars Pyren Natrium Diethylether. Dabei kristallisiert die Modifikation (A) bei einer höheren Temperatur als

Modifikation (B). Natrium als Gegenion koordiniert in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur zwei unterschiedliche Positionen des Pyrenrings.^[41]

2.2.1 Versuche zur Komplexierung von PAHs mit Organonickelfragmenten

Die Reduktion der in dieser Arbeit eingesetzten PAHs erfolgt durch Kalium. Unter Vakuum wird durch Verdampfen des Kaliums ein reaktiver Metallspiegel erzeugt, durch den alle in dieser Arbeit verwendeten PAHs in THF bei Raumtemperatur reduziert werden können. Diese reduzierten PAHs ergeben intensiv gefärbte Lösungen. Anfängliche, orientierende Untersuchungen zur Darstellung von bi- oder polymetallischen Nickelkomplexen scheiterten jedoch. Zwar kann Coronen **25** nach dieser Methode in THF reduziert werden und man erhält eine dunkelgrüne Lösung, die indikativ für die Bildung eines Polyanions ist. Nach Umsetzung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** entsteht jedoch ein feinkristallines Material, welches nach $^1\text{H-NMR}$ ($\delta = 43$ ppm) paramagnetisch ist. Eine massenspektroskopische Charakterisierung des paramagnetischen Produktes sowie eine Kristallstrukturanalyse identifizieren es als einen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3$ -Cluster **62** mit μ_3 -verbrückendem Oxoliganden.



Gl. 19

In dieser Reaktion fungiert das Coronendianion als Elektronenüberträger. In der organischen Chemie sind zahlreiche Reaktionen bekannt, in denen kaliumorganische Verbindungen, insbesondere die Intercalationsverbindung C_8K ^[42], als Reduktionsmittel eingesetzt werden^[43]. So können durch Reduktion des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** reaktive $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]$ -Fragmente entstehen, die sich in Abwesenheit geeigneter Bindungsstellen zu höheren Clustern organisieren^[44]. Durch die harschen Reaktionsbedingungen (hochreaktiver Kalium-Metallspiegel) ist es nicht auszuschließen, daß

zudem eine Etherspaltung des Lösungsmittels stattfindet, die für den Einbau des μ_3 -Oxoliganden verantwortlich ist.

Als weitere Edukte der PAH Reduktion wurden Dicoronen **26**^[45] und Quaterlylen **27**^[46] verwendet. **26** und **27** wurden durch eine intermolekulare SCHOLL-Reaktion aus Coronen **25** bzw. Perylen **18** dargestellt. In $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelzen bei Temperaturen zwischen 120-180°C gehen viele PAHs Dimerisierung unter Ringschluß und Wasserstoffeliminierung ein. Zunächst bilden die Ausgangskohlenwasserstoffe Biaryle, die dann intramolekular dehydrocyclisieren.^[47] Durch Sublimation können so dunkelrotes Dicoronen **26** und grünes bronzeschimmerndes Quaterlylen **27** gewonnen werden.

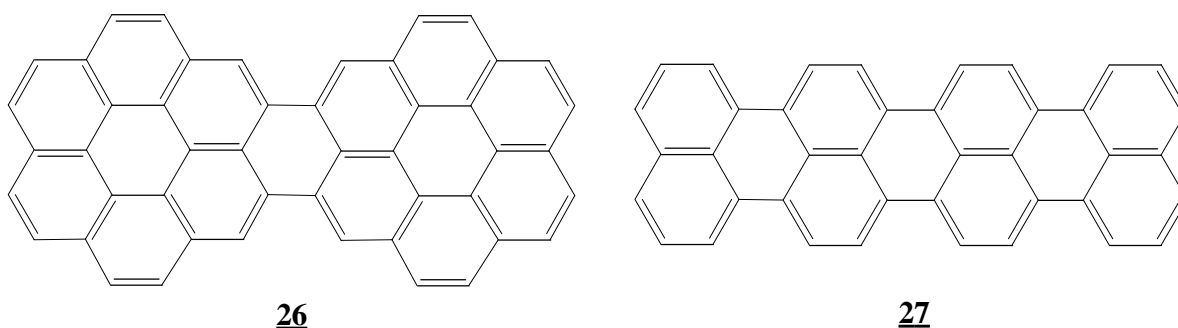


Abb. 27 Dicoronen **26** und Quaterlylen **27**; Edukte zur PAH Reduktion.

Die Reduktion von **26** und **27** an einem Kaliumspiegel zeigt, daß die im neutralen Zustand völlig unlöslichen PAHs mit dunkelgrüner bis blauer Farbe im Verlauf einiger Tage nahezu vollständig in Lösung gehen. In dieser Form sollten **26** und **27** geeignete Edukte zur Darstellung von Organometallkomplexen in homogener Phase sein. Jedoch ergibt die Umsetzung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** feinkristalline braune Produkte, die nach $^1\text{H-NMR}$ aus einer Mischung mehrerer paramagnetischer Verbindungen bestehen. Das Hauptprodukt ist wieder der $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})\}$ -Cluster **62**, was in einem charakteristischen, stark paramagnetisch verschobenen NMR-Signal bei 43 ppm zum Ausdruck kommt.

2.2.1.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ **62**

Abb. 28 zeigt die Molekülstruktur des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ -Clusters **62**. Die drei Nickelatome bilden ein gleichseitiges Dreieck, das durch ein Sauerstoffatom überdacht wird. Für den Ni_3O -Clusterrumpf resultiert eine Tetraedergeometrie. Die Aufweitung des Winkels am Sauerstoff ($\text{Ni}(1)\text{-O}(1)\text{-Ni}(3)$) auf 85.40° entspricht einer Stauchung des Tetraeders in Richtung der Ni_3 -Ebene. Ni-Ni Abstände von 2.46 \AA werden auch in anderen polynuclearen Organometallkomplexen mit Ni_3 -Fragment gefunden. So sind vergleichbare Abstände in $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-CO})_2$ 2.39 \AA und in $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_3\{\mu_3\text{-N}(\text{tert.}-\text{Butyl})\}$ 2.34 \AA .^[48,49]

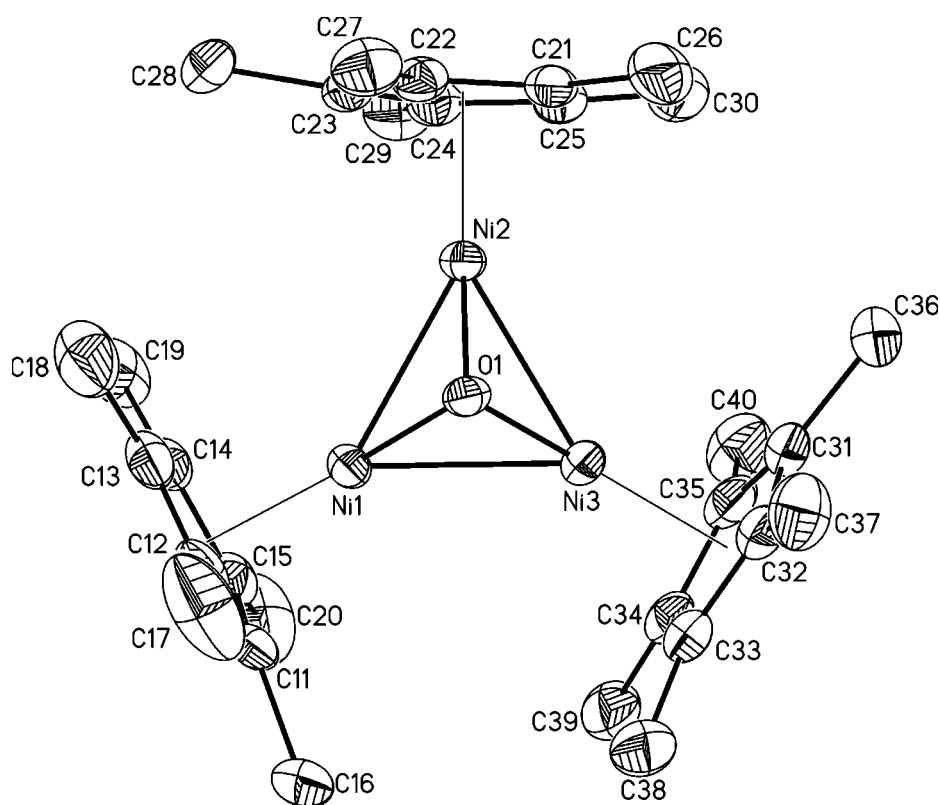


Abb. 28 Molekülstruktur von **62** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(2)$ $2.4628(7)$, $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(3)$ $2.4525(7)$, $\text{Ni}(2)\text{-Ni}(3)$ $2.4647(8)$, $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)$ $1.814(3)$, $\text{O}(1)\text{-Ni}(2)$ $1.810(3)$, $\text{O}(1)\text{-Ni}(3)$ $1.802(3)$, $\text{Ni}(1)\text{-C}(14)$ $2.120(3)$, $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(2)\text{-Ni}(3)$ $59.70(2)$, $\text{Ni}(2)\text{-Ni}(3)\text{-Ni}(1)$ $60.11(2)$, $\text{Ni}(3)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(2)$ $60.19(2)$, $\text{O}(1)\text{-Ni}(1)\text{-Ni}(3)$ $47.10(9)$, $\text{O}(1)\text{-Ni}(3)\text{-Ni}(1)$ $47.50(8)$, $\text{Ni}(1)\text{-O}(1)\text{-Ni}(3)$ $85.40(11)$.

2.2.2 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **63**

Das in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht lösliche Decacyclen **28** ^[50] geht durch Reduktion mit Kalium als Dianion mit einer rotbraunen Farbe in Lösung. Nach Kühlung der so hergestellten Dianionlösung auf -78°C und Zugabe von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** können die Edukte in einer homogenen Phase miteinander reagieren, was ansonsten bei ausgedehnten PAHs auf Grund ihrer schlechten Lösungseigenschaften nicht möglich ist. Durch diese Synthesemethode gelang erstmalig die Darstellung eines Nickeltripeldeckers **63** mit verbrückendem Arenliganden.

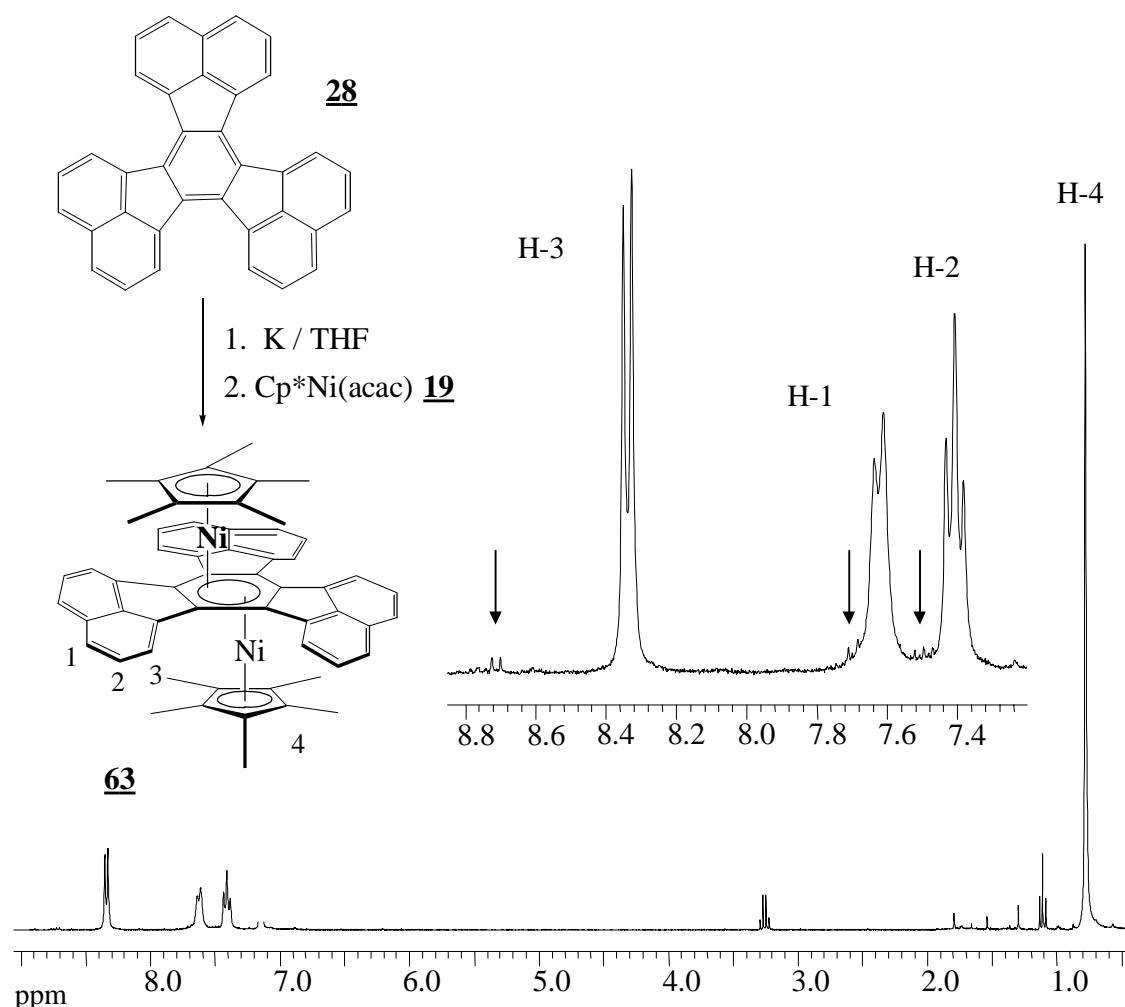
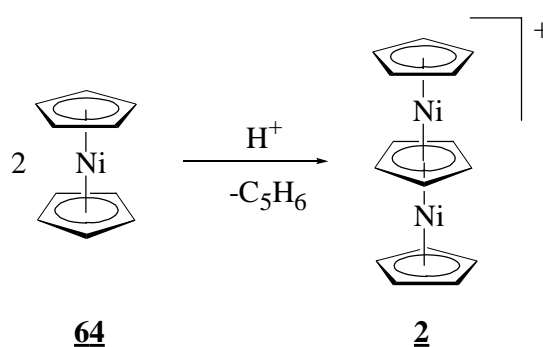


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum des Nickeltripeldeckers **63**.

Das einfache aber für das Verständnis der Koordination überaus wichtige ^1H -NMR-Spektrum von **63** (Abb. 29) lässt sich mit einer zentrosymmetrischen Struktur in Einklang bringen, in der zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]$ -Fragmente den mittleren Arenring antarafacial komplexieren. Die Protonen der Naphthalineinheiten liegen in dem für

Aromaten typischen Bereich. Im Vergleich zu freiem Decacyclen **28**, dessen Signale in Abb. 29 als innerer Standard mit einem Pfeil gekennzeichnet sind, ist nur eine geringe Koordinationsverschiebung festzustellen. Auf Grund dieser Ergebnisse muß für **63** eine Tripeldeckerstruktur angenommen werden.

Den Prototypen der Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe **2** erhielt WERNER 1972 in einer unerwarteten Reaktion bei der Umsetzung von Nickelocen **64** mit Tetrafluoroborsäure.^[51,52]



Gl. 20

Das Kation **2** ist bis heute der einzige bekannte homoleptische Tripeldeckerkomplex mit unsubstituiertem Cyclopentadienyl als verbrückenden Mitteldeck.

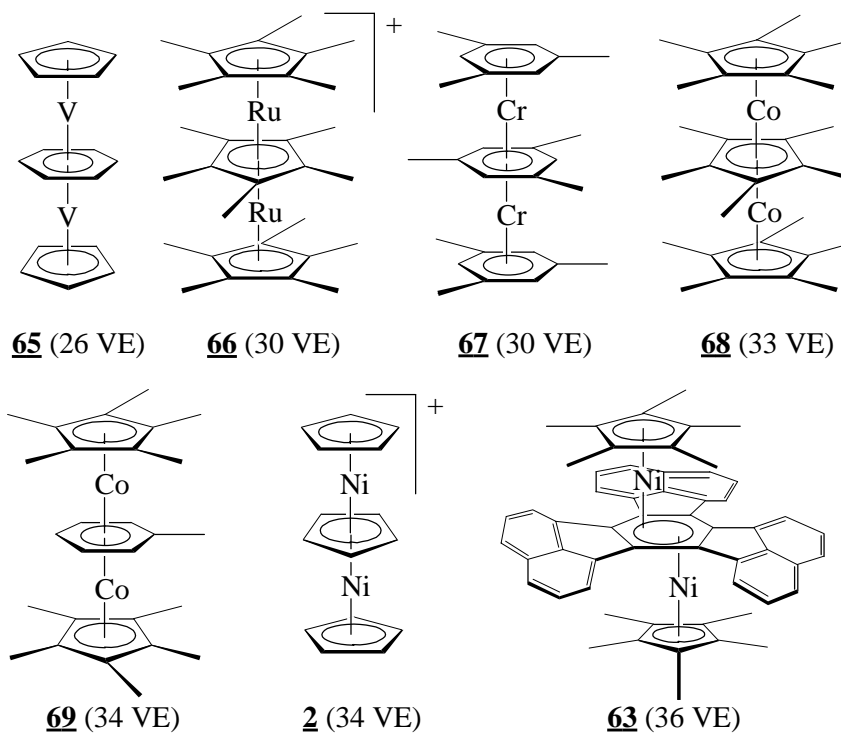


Abb. 30 Übersicht von Tripeldeckern mit carbacyclischem Mitteldeck.

Nach MO-Betrachtungen von HOFFMANN und LAUHER 1976 sollten Tripel-deckerkomplexe mit 34 VE sowie mit 30 VE besonders stabil sein.^[53] Daß diese magischen Zahlen aber auch weit über- bzw. unterschritten werden können, zeigen die neutralen Tripeldecker **63** (36 VE) und **65** (26VE). In Abb. 30 sind die bis heute bekannten Tripeldecker, die ausschließlich carbacyclische Mitteldecks enthalten, im Überblick zusammengestellt.^[54]

In Versuchen mit dem Ziel zu geeigneten Kristallen für eine Strukturanalyse von **63** zu gelangen, zerfällt **63** leicht unter Abspaltung von freiem Decacyclen **28** in allen gängigen Lösungsmitteln. Dieser Befund wurde in weiteren Experimenten dazu benutzt, um **63** in Hinblick auf seine Übertragungseigenschaften für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]$ -Fragmente zu studieren. Diese Versuche werden in Kap. 2.3, S. 77 vorgestellt.

2.2.2.1 Kristallstruktur von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}\}$ **70**

Durch Ersatz des C_5Me_5 - gegen den $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden konnte auch der zu **63** analoge Nickeltripeldecker **70** dargestellt werden. Im Gegensatz zu **63** kristallisiert **70** in Form von schwarzen metallisch glänzenden Kristallen und gestattet so die Durchführung einer Kristallstrukturuntersuchung, die auf eindrucksvolle Weise die NMR-Vorhersagen bestätigt. Die Molekülstruktur von **70** mit vollständiger Nummerierung und ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist im Anhang auf S.132 dargestellt. Die beiden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmente sind η^3 -allylartig und antarafacial an den mittleren Benzolring des Decacyclens **28** koordiniert. Dabei sind die Abstände vom Nickel zum $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})$ -Liganden und zur η^3 -Allyleinheit gleich groß (1.73 Å bzw. 1.72 Å). Diese Bindungssituation hat zu Folge, daß der zentrale Ring eine Sessel-Konformation annimmt. Dabei ist die Ebene, die durch die Atome C1-C2-C3 definiert wird, um 25.5° und die Ebene C4-C5-C6 um 26.1° gegenüber der zentralen Ringebene (C1, C3, C4 und C6) abgewinkelt. Somit resultiert eine Abweichung von C2 und C5 um 0.35 Å aus der Ebene. Im Vergleich dazu beträgt die Abweichung im freien Decacyclen **28** nicht mehr als 0.02 Å.^[55] Die Sessel-Konformation wirkt sich auch auf die Anordnung der kristallographisch unabhängigen Naphthalineinheiten aus. So sind diese um 16° , 16.6° und 19° gegenüber der zentralen Ebene herausgedreht, wodurch die nur geringfügige Abwinkelung der Naphthalineinheiten in **28** (9.3° bzw. 7.7°) um 100 % übertroffen wird. Durch die im Vergleich zu freiem Decacyclen **28** starke Abwinkelung resultiert für **70** eine propellerförmige Struktur. Diese signifikanten strukturellen

Änderungen, die sich durch die Metallkomplexierung des Liganden ergeben, werden durch eine Überlagerung der Molekülstruktur des Tripeldeckers **70** mit der des freien Decacyclens **28** in Abb. 31 sichtbar.

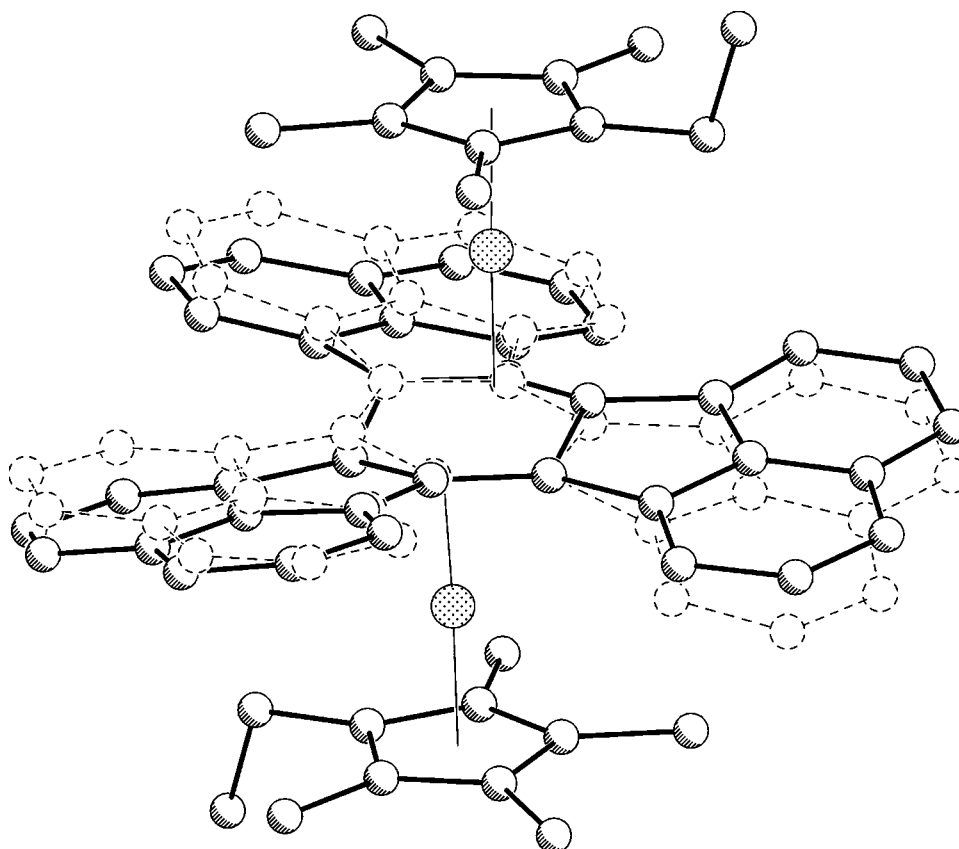
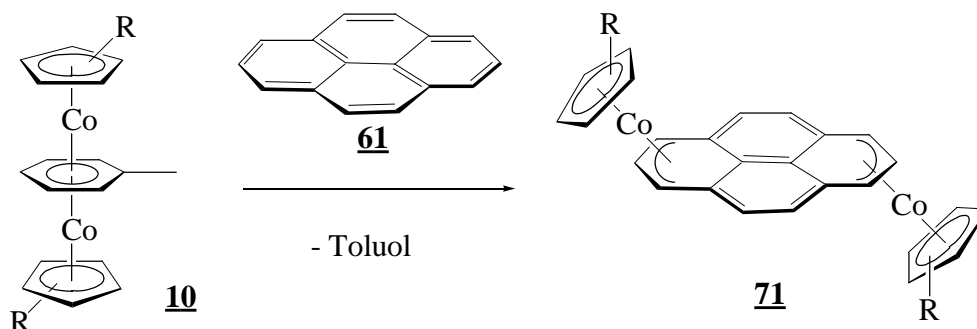


Abb. 31 Überlagerung der Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** (durchgezogene Linien) und freiem Decacyclen **28** (gestrichelte Linien).

2.2.3 Komplexierung von PAHs mit Organocobaltfragmenten; Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **73**

SCHNEIDER etablierte die Darstellung des 34 VE Cobalttripeldeckers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}$ **10** und seine synthetische Anwendung.^[56] Charakteristisch an der Reaktivität von **10** ist der überaus leichte Austausch des aromatischen Mitteldecks gegen andere Aromaten z.B. Pyren **61**.^[19]



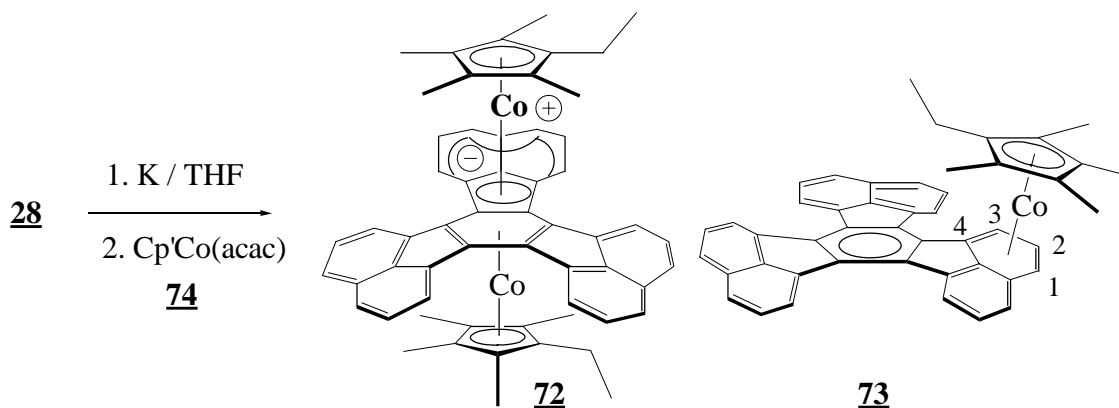
Gl. 21

Auf diese Weise konnten zahlreiche neuartige Tripledeckerkomplexe des Cobalts (z.B. **71**) dargestellt werden. Im Falle von PAHs ist die Reaktion auf diejenigen Vertreter beschränkt, die sich in dem verwendeten Lösungsmittel, Diethylether, noch gut lösen. Eine Übertragung auf größere PAHs (z.B. Decacyclen **28**) ist nicht möglich. Es sollte daher versucht werden, ob sich durch die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Methode (PAH-Reduktion mit anschließender Salzeliminierung unter Komplexbildung) bi- oder polymetallische $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Komplexe herstellen lassen.

Durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** mit einer rotbraunen Lösung des Decacyclendianions **28**²⁻ resultiert eine tiefschwarze Lösung, aus der sich zunächst feinkristallines **73** und aus der verbleibenden Lösung **72** als weiteres Kristallisat gewinnen lassen.

Im ¹H-NMR Spektrum von **73** gibt es 17 verschiedene Signale für den Decacyclenteil. Ein AMX Spin-System einer Naphthalinteeinheit, bestehend aus H1 ($\delta = 2.55$, d), H2 ($\delta = 6.11$, t) und H3 ($\delta = 8.18$, d), ist auf Grund der Metallkomplexierung charakteristisch zu hohem Feld verschoben. Der Einfluß der Komplexierung ist bei den an der Koordination beteiligten C-Atomen (C1-C4) jedoch deutlicher. Für (η^4 -Dien)-

metall-Systeme ist typisch, daß die terminalen Atome C1 ($\delta = 57.4$) und C4 ($\delta = 63.4$) der Dieneinheit im Vergleich zum nicht-kordinierten Liganden stärker abgeschirmt sind, als die inneren Atome C2 ($\delta = 82.9$) und C3 ($\delta = 81.3$).^[57] Für **73** spricht dies eindeutig für eine η^4 -Koordination des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmentes an eine periphere Naphthalinteileinheit von **28**.

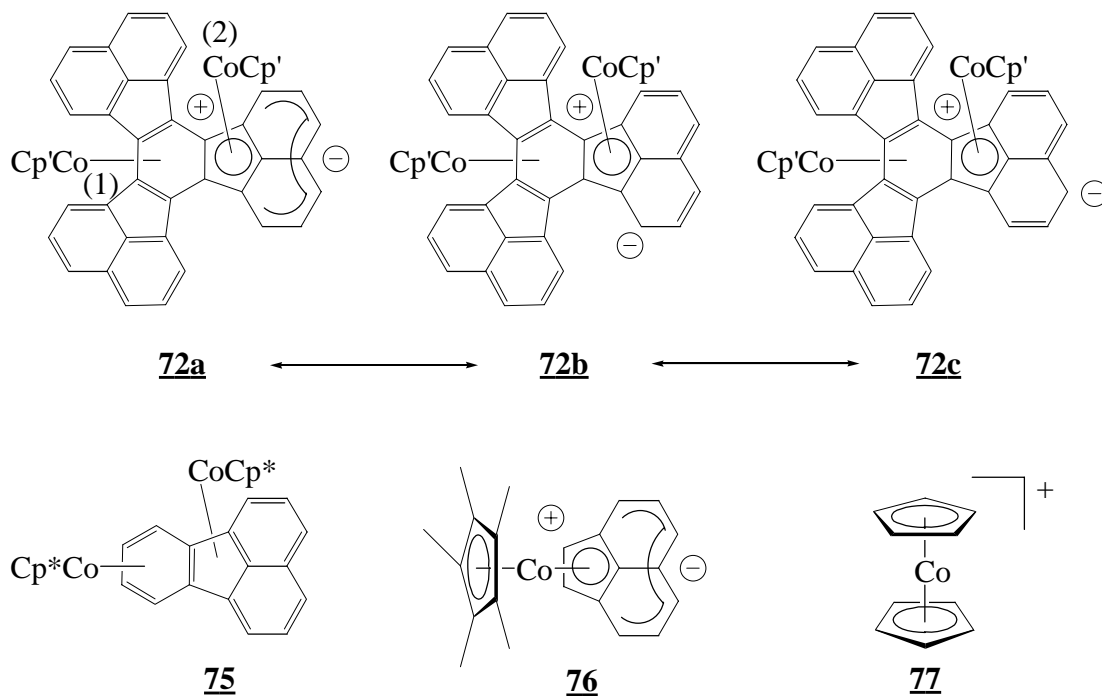


Gl. 22

Die Auswertung der NMR-Daten von **72** ergibt ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -/Decacyclen Verhältnis von 2:1. Die ^1H -NMR-Signale der Decacycleneinheit von **72** sind im Vergleich zu **73** auf neun reduziert. Es ist kein Proton in Folge der Komplexierung zu hohem Feld verschoben, wie es für eine η^4 -Koordination an der Peripherie zu erwarten wäre (siehe **73**). Demnach erscheint für **72** eine symmetrische Komplexierung im Inneren des π -Perimeters plausibel. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt diese NMR-Befunde (s. Kap. 2.2.3.1, S. 51). Für **72** liegt eine η^5 - sowie eine η^4 -Koordination zweier $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmente im zentralen Arenring und einem benachbarten Fünfring von **28** vor. Eine vergleichbare Koordination liegt in dem in unserer Arbeitsgruppe dargestellten $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-fluoranthren}\}\}$ **75** vor.^[58]

Auf Grund des diamagnetischen NMR-Verhaltens sowohl von **72** als auch von **75** scheint in diesen Komplexen eine zwitterionische Struktur, wie sie von JONAS für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-acenaphthylen})]$ **76** postuliert wurde, vorzuliegen.^[59] Dadurch erreicht das Cobalt-Zentrum (2) eine besonders stabile 18 Valenzelektronenschale, wie sie im Cobaltocenium-Kation **77** vorliegt. Die verbleibende negative Ladung ist entsprechend einem Heptatrienylanion über die sieben Kohlenstoffatome der benach-

barten Naphthalineinheit delokalisiert. Diese Bindungsbeschreibung steht in Einklang mit der 18 Elektronenregel.



2.2.3.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72**

Durch Umkristallisation aus Diethylether/Acetonitril konnten für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle von **72** gewonnen werden. Die Molekülstruktur von **72** mit vollständiger Nummerierung und ausgewählten Bindungslängen und –winkeln befindet sich aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang auf S. 133. Die Molekülstruktur von **72** im Kristall (Abb. 33) zeigt deutlich eine η^5 - und η^4 -Koordination des zentralen Arenrings und eines benachbarten Fünfrings. Auf Grund der η^4 -Koordination von Co(1) ist der zentrale Benzolring um 28° gefaltet, was zu einer schalenförmigen Anordnung der beiden benachbarten Naphthalineinheiten um dieses Zentrum führt. Die Bindungslängenalternanz von **72** ($\Delta = 0.014 \text{ \AA}$) hat sich gegenüber freiem Decacyclen **28** ($\Delta = 0.06 \text{ \AA}$) verringert, und ist vergleichbar mit Trindan (Tris(trimethylen)benzol, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$) ($\Delta = 0.017 \text{ \AA}$).^[60]

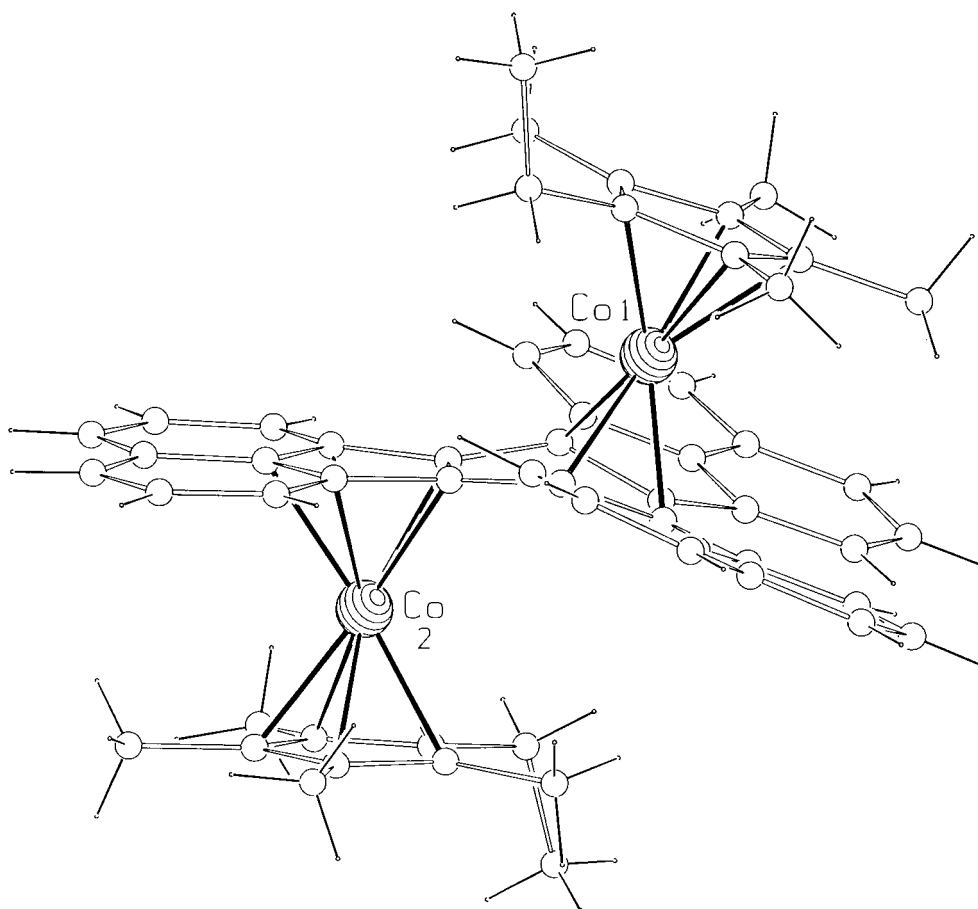


Abb. 32 Molekülstruktur von **72** im Kristall; Eine Darstellung mit Nummerierung und ausgewählten Bindungslängen und –winkeln befindet sich im Anhang auf S.133.

2.2.3.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72**

Das Cyclovoltammogramm zeigt das Redoxverhalten von **72** (Abb. 33). In Abb. 33a sind zwei reversible Redoxstufen zu erkennen, die auf Grund coulometrischer Untersuchungen jeweils Einelektronenoxidationen am Cobalt zugeordnet werden können.

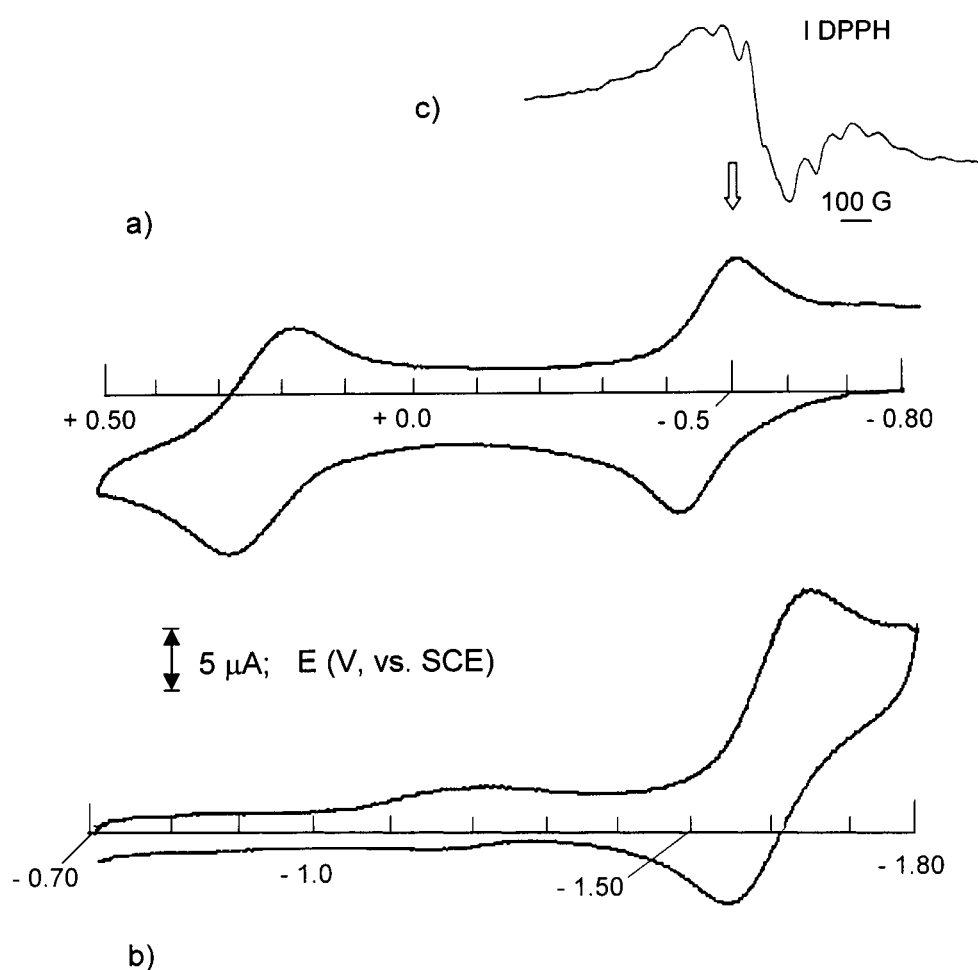


Abb. 33 CV von **72** in CH_2Cl_2 ($0.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.1 mol L^{-1}), 0.05 Vs^{-1} ; a) Bereich zwischen +0.5 und -0.8 V; b) Bereich zwischen -0.7 und -1.8 V; c) ESR Spektrum von in situ generiertem **72**⁺ bei 100 K.

Eine quasireversible Reduktion wird bei -1.6 V beobachtet (Abb. 33b). Die Peakstromlage ist vergleichbar mit dem Redoxpotential von freiem Decacyclen **28**. Da der Peakstrom doppelt so groß ist wie der Peakstrom der beiden Einelektronenoxidationen, kann diese Redoxstufe (**72**^{0/2-}) mit einer Zweielektronenreduktion des

Liganden erklärt werden. Die Halbstufenpotentiale der beiden Oxidationsprozesse betragen -0.46 V (**72**^{0/+}) bzw. $+0.24\text{ V}$ (**72**^{+2/+}). Die große Peakseparation der beiden Redoxprozesse ($\Delta = 0.7\text{ V}$) spricht für eine starke elektronische Kommunikation der beiden Cobaltzentren, die mit einer ausgesprochenen Delokalisation der gemischtvalenten Spezies **72**⁺ einhergeht. Es kann eine Komproportionierungskonstante $K_{\text{com}} = 7 \times 10^{11}$ berechnet werden, die eine Einteilung von **72**⁺ in Klasse III nach ROBIN und DAY bedeutet (s. Einleitung Kap.1.4, S.9). Vergleichbar starke Wechselwirkungen zweier Cobaltzentren über einen π -Perimeter findet man mit $\Delta = 0.9\text{ V}$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-pentalen}\}]$ (-1.19 bzw. -0.29 V) und mit $\Delta = 0.8\text{ V}$ in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-s-indacen}\}]$ (-0.83 bzw. -0.02 V).^[61]

Die in situ generierte gemischtvalente Spezies **72**⁺ zeigt ein für Co(II) typisches ESR Signal (Abb. 33c). Erwartungsgemäß gibt es sowohl für den neutralen Komplex **72** als auch für die zweite elektroaktive Spezies **72**²⁺ kein ESR Signal.

2.2.3.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_3\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{:}\eta^4\text{-decacyclen}\}$ **78**

Wie die CV Experimente an **72** zeigen, sollte eine weitere Reduktion des Liganden möglich sein. Wird daher Decacyclen **28** mit 3 Äquivalenten Kalium reduziert und mit der entsprechenden Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** umgesetzt, so resultiert daraus ein schwarzes mikrokristallines Produkt **78**.

Nach ¹H-NMR Analyse handelt es sich dabei um eine 10:1 Mischung von **78** und **72**. Die weitere Auswertung der NMR-Daten bestätigt das Vorliegen eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]/\text{Decacyclen}$ Verhältnis von 3:1. Außerdem ist ein Spin-System eines Naphthalinteilfragmentes (Dubletts bei $\delta = 3.05$ und 8.50 und Triplett bei $\delta = 6.20\text{ ppm}$) zu höherem Feld verschoben. Dieser Befund ist mit einer Superposition der Koordinationsformen von **72** und **73**, η^5 - und η^4 -Komplexierung des zentralen Aren- und benachbarten Fünfrings sowie η^4 -Komplexierung eines Naphthalinfragmentes von Decacyclen **28**, in Einklang.

Ein Vergleich der ¹H-NMR Spektren von **72**, **73** und **78** (Abb. 34) zeigt deutlich, daß es sich bei **78** nicht um eine einfache Überlagerung der Spektren von **72** und **73**, sondern vielmehr um den neuen Komplex **78** handeln muß. Eine genaue Zuordnung zu einem der drei möglichen Stereoisomere (**78a**, **78b**, **78c**; Abb. 35) kann derzeit jedoch noch nicht vorgenommen werden.

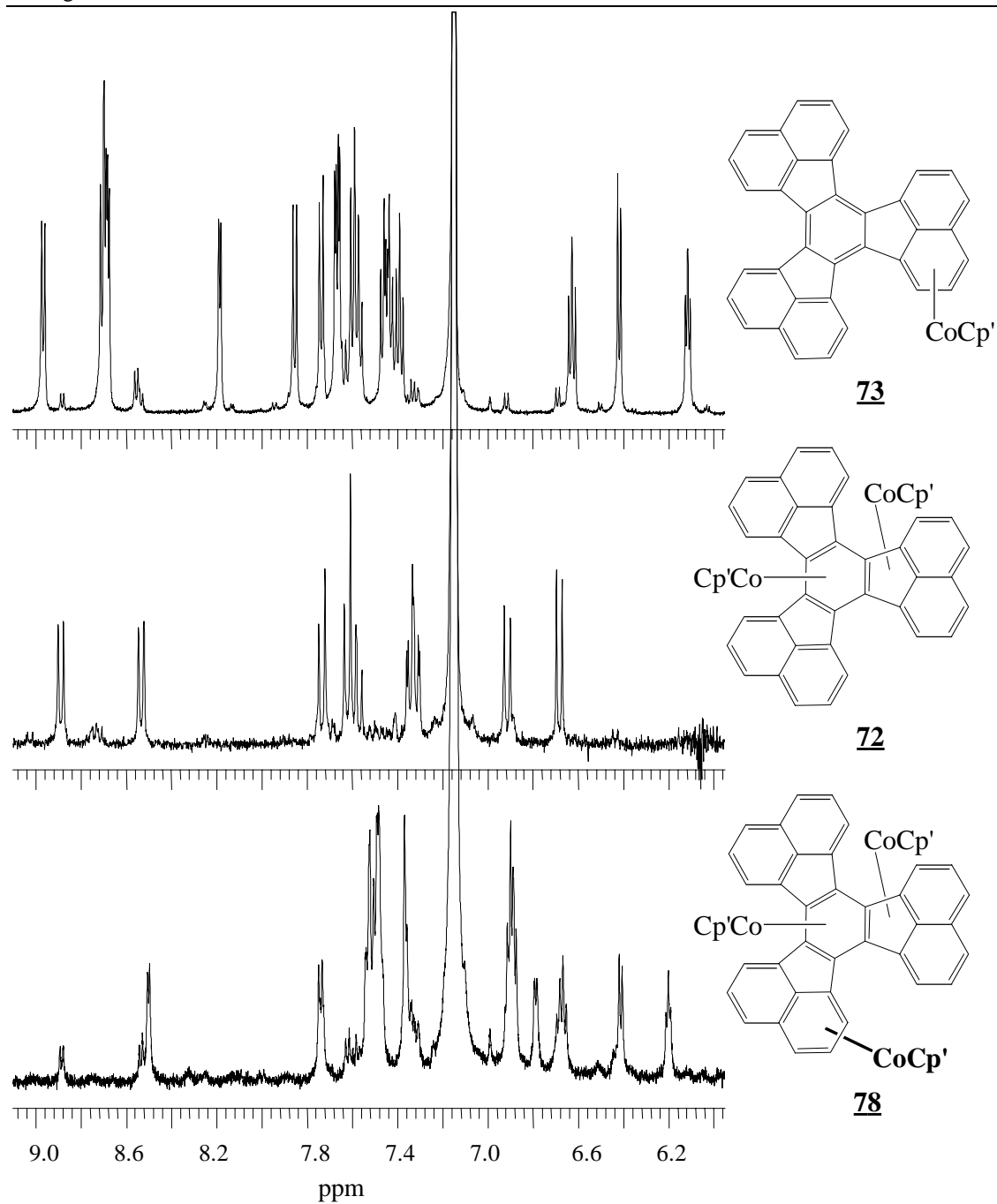


Abb. 34 ^1H -NMR Spektren von **72**, **73** und **78** im Bereich von 9.0 bis 6.0 ppm

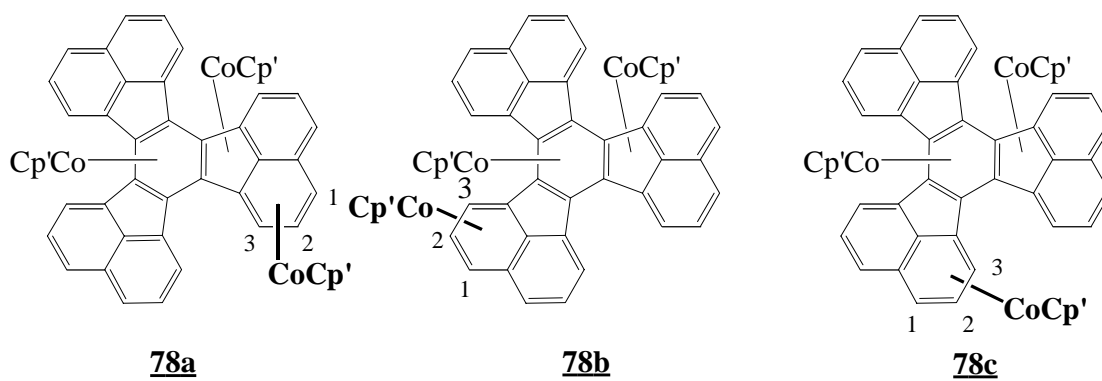


Abb. 35 Mögliche Stereoisomere von **78**.

2.2.3.4 Massenspektroskopische Untersuchungen der Komplexe 72, 73 und 78

Wie in Kap. 2.1.7 auf S.23 bereits erläutert, zeigt die Massenspektroskopie von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Komplexen einige Besonderheiten. Anhand der Massenspektren sind die ein- bis dreikernigen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Decacyclen Komplexe 72, 73 und 78 nicht voneinander zu unterscheiden.

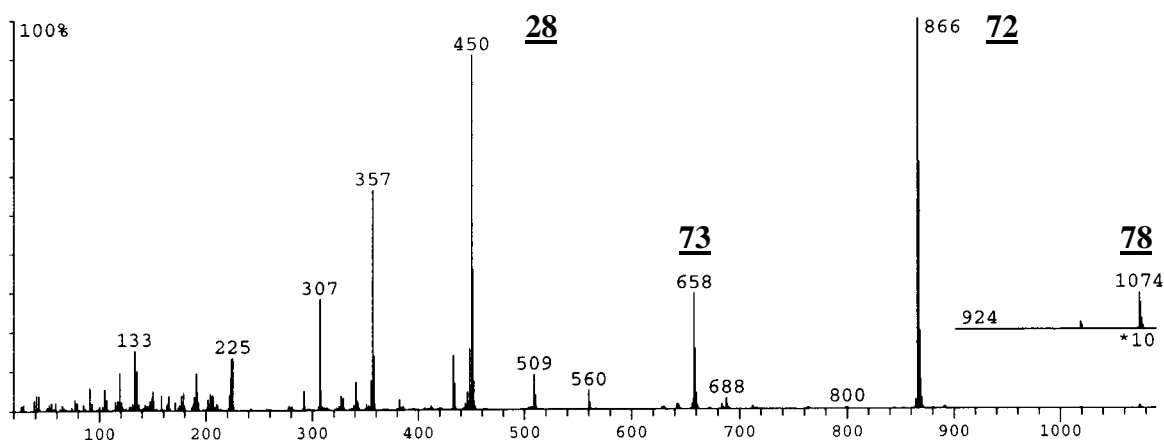
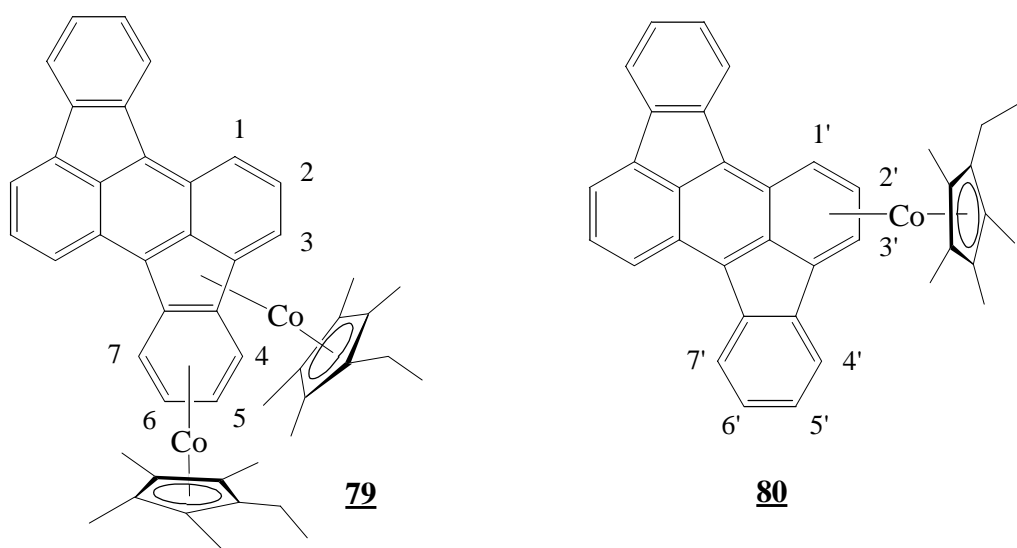


Abb. 36 MS-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ 73

In Abb. 36 ist das MS-Spektrum des einkernigen Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ 73 abgebildet. Es zeigt ein für diese Substanzklasse charakteristisches Fragmentierungsverhalten. Neben den beiden zu erwartenden Peaks $M = 658$ 73 und $M = 450$ 28 sind deutlich Peaks bei $M = 866$ 72 und $M = 1074$ 78 zu erkennen. Dieses läßt sich so deuten, daß 73 zu Decacyclen 28 und einem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragment ($M = 208$) fragmentiert, wobei letzteres in der Lage ist, den Ausgangskomplex 73 und freies Decacyclen 28 um eine bzw. zwei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Einheiten aufzustocken. In Übereinstimmung dazu zeigt das MS-Spektrum des dreikernigen Komplexes 78 ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster.

2.2.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ **79** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ **80**

Als weiterer Kandidat zur PAH Reduktion/Komplexierung wurde Rubicen **29** gewählt.^[62] Durch Reduktion von Rubicen **29** mit zwei Äquivalenten Kalium in THF resultiert nach drei Tagen eine dunkelgrüne Lösung. Nach Umsetzung mit der entsprechenden Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** und Kristallisation wird zunächst feinkristallines **79** erhalten. Aus der Mutterlauge kann **80** isoliert werden.



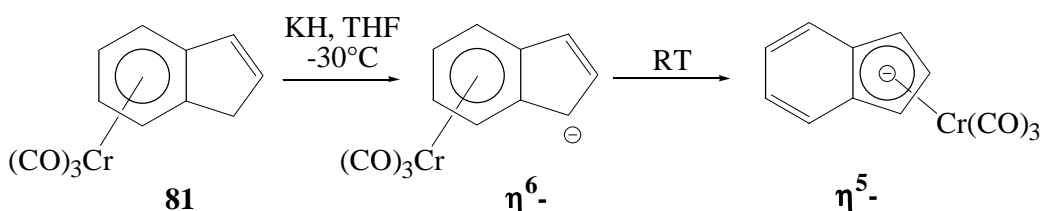
Ein ^1H -NMR Spektrum von **79** zeigt ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]/\text{Rubicen}$ Verhältnis von 2:1. Ein ABCD Spinsystem von **79** ist auf Grund der Komplexierung zu hohem Feld verschoben. Es besteht aus 4 Protonen, wobei die terminalen Protonen H-4 ($\delta = 1.85$) und H-7 ($\delta = 2.33$) stärker entschirmt sind, als die inneren Protonen H-5 und H-6 ($\delta = 6.17$). Die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen betragen 48.3 (C-4), 48.6 (C-7), 82.6 (C-5,6) und 82.9 ppm (C-5,6). Dies entspricht einer η^4 -butadienartigen Komplexierung eines terminalen Benzolrings des Rubicens. Das zweite $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragment koordiniert in Analogie zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-fluoranthen}\}$ **75** einen benachbarten Fünfring.

Im Gegensatz zu **79** wird beim einkernigen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Komplex **80** ein Benzolring der zentralen Anthraceneinheit η^4 -koordiniert. Dies führt zum Auftreten eines AMX Spinsystem, das in einem zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **73**

vergleichbaren Verschiebungsbereich liegt. Es besteht aus zwei Dubletts bei $\delta = 3.78$ (H-1) und $\delta = 6.65$ (H-3) und einem Dublett von Dublett bei $\delta = 5.62$ (H-2). Die zugehörigen ^{13}C -Verschiebungen liegen bei 59.4 (C-1), 77.3 (C-3) und 82.1 ppm (C-2).

Umkristallisation von **79** aus Diethylether und wenig Acetonitril ergibt metallisch glänzende Kristalle von **80**. Im Gegensatz zu **72**, welches die gleiche $\eta^5:\eta^4$ Co_2 -Koordination aufweist, sind die $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmente in **79** offensichtlich labil koordiniert. Im Donorsolvens Acetonitril resultiert eine Wanderung und Ablösung eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmentes vom Rubicen. Diese Umlagerung läßt sich NMR spektroskopisch verfolgen.

Derartige Umlagerungen, bei denen ein Metallfragment entlang eines π -Perimeters wandert, sind in der Literatur wohl dokumentiert und werden haptotrope Umlagerungen bzw. Verschiebungen genannt. So konnte z.B. CECCON bei Studien zur Deprotonierung des η^6 -Inden-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ **81** mit KH bei -30°C zeigen, daß sich das stabile η^6 -Anion bei Erwärmung auf Raumtemperatur in ein η^5 -Anion umwandelt.



Gl. 23

Dabei „wandert“ das $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Fragment vom Sechs- auf den benachbarten Fünfring des Indenanions. Diese Wanderung konnte ebenfalls mit Hilfe der ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt werden. Durch Umsetzung des η^5 -Anions mit einer Protonenquelle, z.B. Methanol in THF, wird der entsprechende neutrale η^6 -Inden-Komplex **81** regeneriert.^[63]

2.2.4.1 Umlagerung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4:\eta^5\text{-rubicen}\}\}$ **79**

Abb. 37 zeigt die in situ spektroskopische Verfolgung des Wanderungs-/Ablösungsprozesses eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmentes von **79** unter Ausbildung von **80**. Bei den Spektren A und E handelt es sich um die Aufnahmen der Reinsubstanzen in C_6D_6 , die zum Vergleich dargestellt sind. Nach 18 Stunden (Spektrum C) ist deutlich das AMX Spinsystem des entstehenden **80** erkennbar. Daneben treten auch noch

Signale auf (mit Pfeil gekennzeichnet), die ein weiteres AMX Spinsystem eines möglichen Zwischenproduktes darstellen. Nach 84 Stunden ist dieses Zwischenprodukt allerdings verschwunden, und es lässt sich ein Verhältnis von **79** zu **80** von 1:2 detektieren. In Diethylether findet diese Umlagerung ebenfalls statt, jedoch verläuft sie in diesem Fall aufgrund des ausgeprägt schwächeren Donorcharakters des Diethylethers wesentlich langsamer über einen Zeitraum von mehreren Monaten.

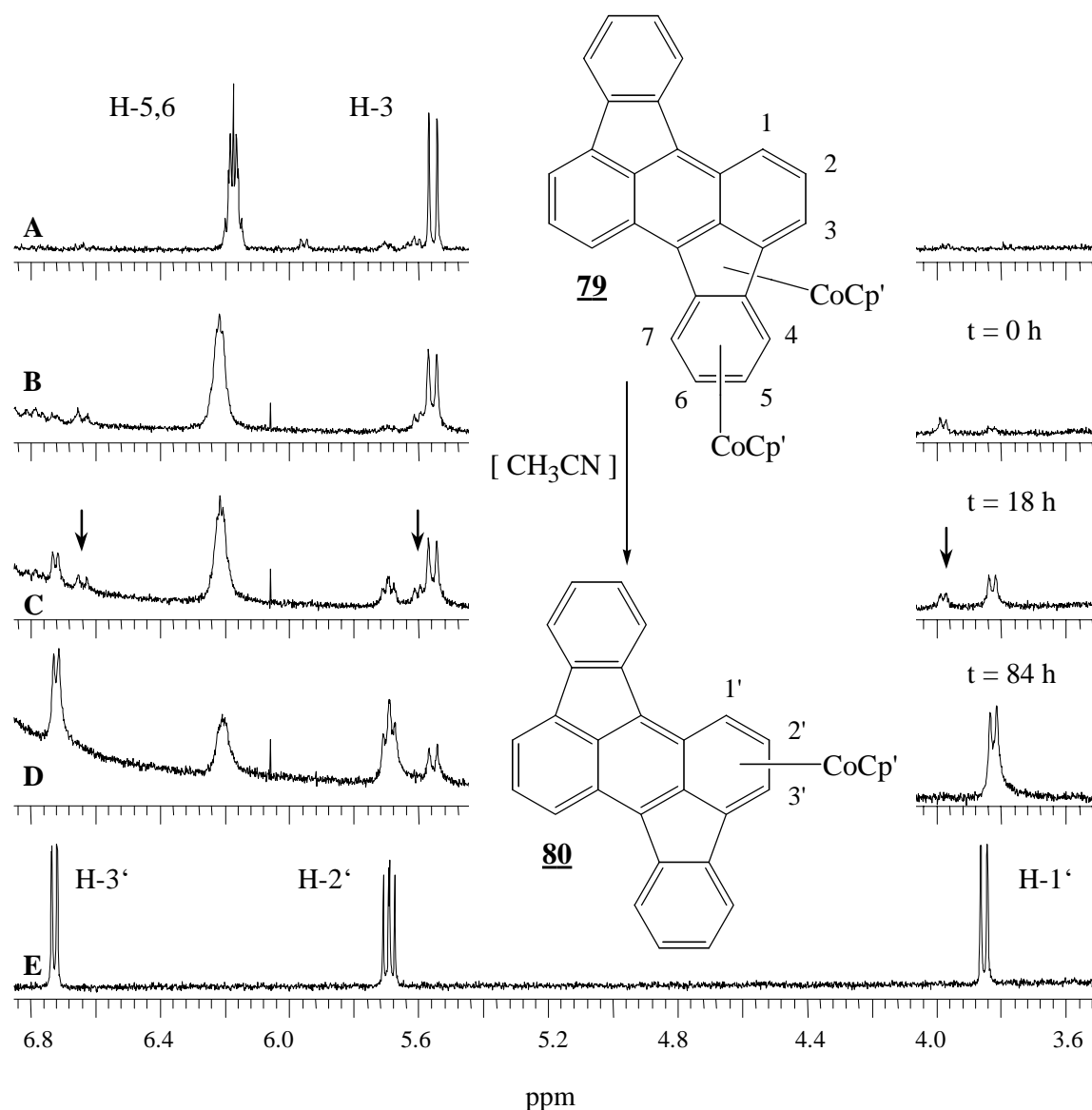


Abb. 37 ^1H -NMR Spektren der Umlagerung von **79** (A) nach **80** (E) im Bereich von 6.8 bis 3.6 ppm.

2.2.4.2 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ **80**

Die Molekülstruktur von **80** ist in Abb. 38 dargestellt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei verschiedene Moleküle, die Enantiomere darstellen. Auf Grund der η^4 -Koordination ist der äußere Benzolring der zentralen Anthraceneinheit um 18.6° bzw. 18.5° abgewinkelt. Damit fällt der Faltungswinkel um 10° geringer aus als der Winkel, der in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **72** (28°) vorliegt, und als die Winkel bekannter mononuclearer η^4 -Naphthalinkomplexe, die im Bereich zwischen 30° und 40° liegen.^[59,64] In Analogie zu **72** ist der Ligand Rubicen schalenförmig gewölbt. Charakteristisch für diese Bindungsform sind zwei längere Co-C Bindungen zu den terminalen C-Atomen $\text{Co}(2)\text{-C}(57) = 2.083 \text{ \AA}$ bzw. $\text{Co}(2)\text{-C}(60) = 2.159 \text{ \AA}$ der Butadieneinheit gegenüber zwei kürzeren Bindungen zu den inneren C-Atomen $\text{Co}(2)\text{-C}(58) = 1.955 \text{ \AA}$ bzw. $\text{Co}(2)\text{-C}(59) = 1.989 \text{ \AA}$. Gleichzeitig treten eine kurze C-C Bindung der beiden inneren C-Atome $\text{C}(58)\text{-C}(59) 1.388 \text{ \AA}$ und zwei lange Bindungen zu den terminalen C-Atomen $\text{C}(57)\text{-C}(58) 1.430 \text{ \AA}$ bzw. $\text{C}(59)\text{-C}(60) 1.448 \text{ \AA}$ auf. Vergleichbare Verhältnisse sind z.B. in **72** und $(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5))$ ^[65] zu finden.

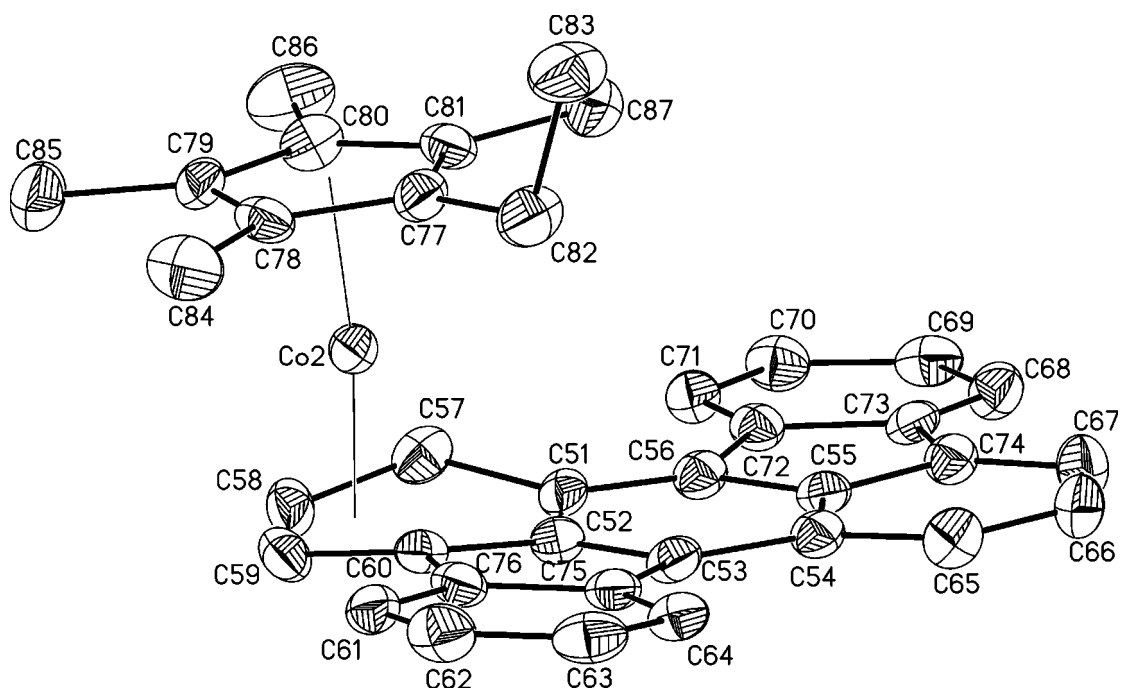
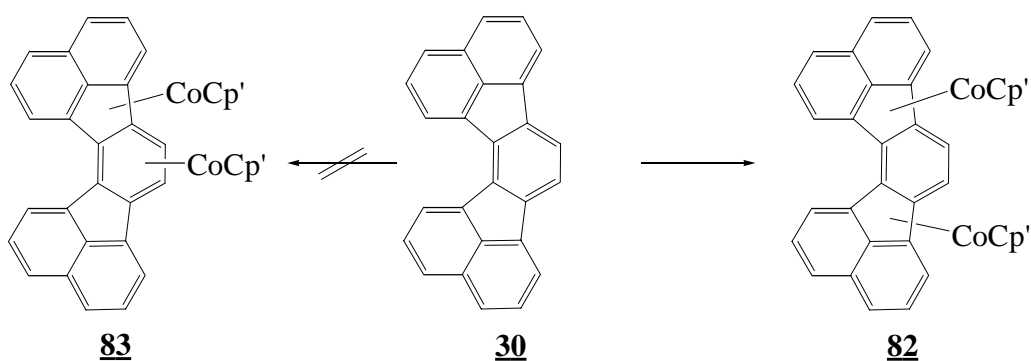


Abb. 38 Molekülstruktur von **80** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Co}(2)\text{-C}(57) 2.083(6)$, $\text{Co}(2)\text{-C}(58) 1.955(6)$, $\text{Co}(2)\text{-C}(59) 1.989(7)$, $\text{Co}(2)\text{-C}(60) 2.159(8)$, $\text{C}(57)\text{-C}(58) 1.430(10)$, $\text{C}(58)\text{-C}(59) 1.388(11)$, $\text{C}(59)\text{-C}(60) 1.448(9)$, $\text{C}(51)\text{-C}(57)\text{-C}(58) 122.3(7)$, $\text{C}(59)\text{-C}(60)\text{-C}(52) 120.3(6)$.

2.2.5 Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-}j\text{]fluoranthen}\}$ **82**

Die Reduktion von Acenaphto[1,2-*j*]fluoranthen **30** ^[66], einer Teilstruktur des Decacyclens **28**, mit 2 Äquivalenten Kalium ergibt eine rotbraune Lösung, in Analogie zu der des Decacyclendianions **28**²⁻. Aus der Umsetzung von **30** mit der entsprechenden Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** und Kristallisation ergibt sich ein dunkelbraunes feinkristallines Produkt.



Gl. 24

Zwar zeigt ein ¹H-NMR Spektrum des Hauptprodukts dieser Umsetzung ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ /Ligand Verhältnis von 2:1, doch besitzt es kein hochfeldverschobenes Protonensignal, wie es für eine η^4 -Koordination zu erwarten wäre. Außerdem gibt es für die beiden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmente eine Signalgruppe, und für die insgesamt 14 Protonen des Liganden werden 7 Signale beobachtet. Dies spricht für eine hohe Symmetrie des Produktes. Die Ergebnisse stehen mit einer η^5 -Koordination der beiden Fünfringe und der zweifachen zwitterionischen Struktur **82** in Einklang.

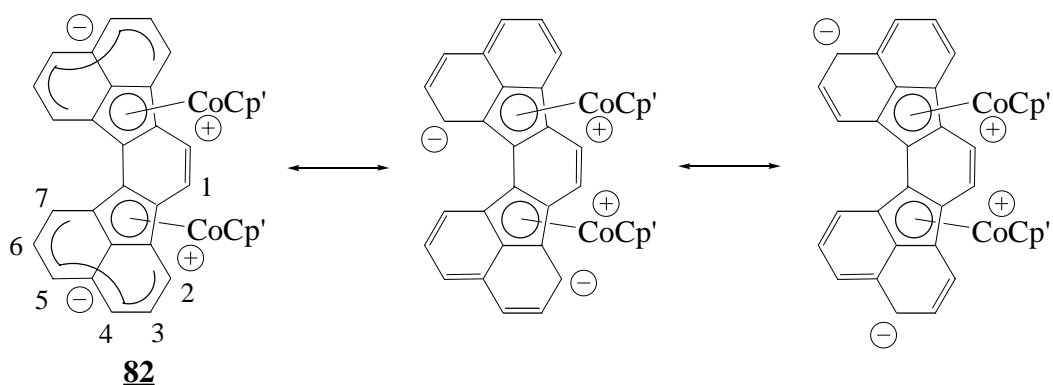
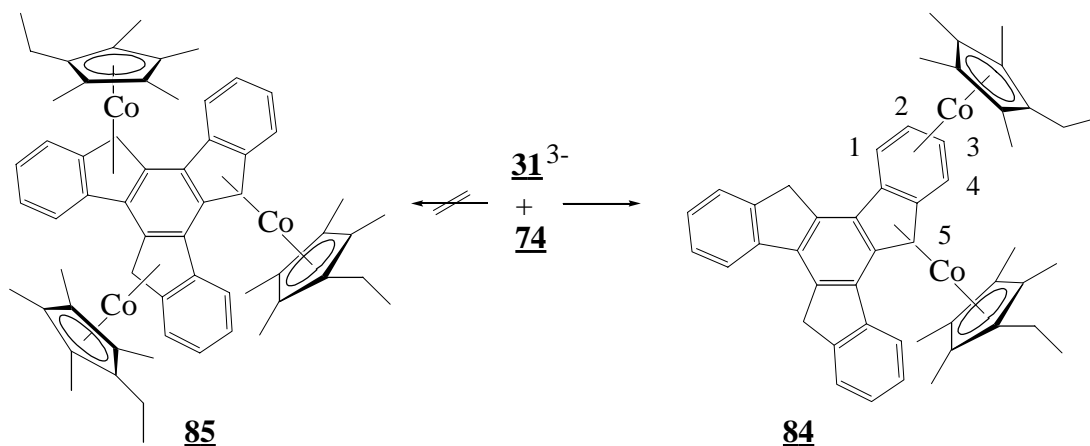


Abb. 39 Zwitterionische Struktur von **82**.

Die Interpretation der ^1H -NMR Daten wird durch eine Betrachtung der Grenzstrukturen des Heptatrienylanions in **82** gestützt. So sind die Dubletts des freien Liganden (Positionen 2, 4, 5 und 7) in **82** um 1 ppm zu hohem Feld verschoben, während alle anderen Signale in ihrer Lage nahezu unverändert sind. Dies spricht für eine erhöhte Elektronendichte dieser Positionen und dem Vorliegen einer zwitterionischen Struktur.

2.2.6 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}\}$ **84**

Ein weiterer Weg zu polymetallischen Organometallkomplexen von PAHs besteht in der Verwendung von PAHs, die über acide Protonen verfügen. So kann z.B. Truxen **31** durch $n\text{-BuLi}$ in einem Schritt in das leuchtend rot gefärbte Trianion überführt werden.^[67] Eine Umsetzung mit drei Äquivalenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** könnte daher entsprechend Gl. 25 den dreikernigen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Truxen-Komplex **85** ergeben.



Gl. 25

^1H -NMR Untersuchungen des Produkts zeigen jedoch, daß es sich um ein diamagnetisches Produkt mit einem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]/\text{Truxen}$ Verhältnis von 2:1 handelt. So wird ein ABCD Spinsystem beobachtet, das auf Grund der Metallkomplexierung zu hohem Feld verschoben ist. Dabei liegen die Verschiebungen in einem zu $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}\}$ **79** vergleichbaren Bereich. Die terminalen Protonen (sowie die Kohlenstoffatome) H-4 $\delta = 1.64$ (C-4, $\delta = 47.5$) und H-1 $\delta = 2.73$ (C-1, $\delta = 50.3$) sind in der gewohnten Weise stärker entschirmt, als die inneren Positionen H-3 $\delta = 6.00$ (C-3, $\delta = 82.8$) und H-2 $\delta = 6.21$ (C-2, $\delta = 83.4$). Ein Singulett bei $\delta = 4.44$ ppm wird dem Proton H-5 zugeordnet, die zugehörige

Kohlenstoffresonanz C-5 findet sich bei $\delta = 61.0$ ppm. Auf Grund des beobachteten Diamagnetismus liegt in **84** wiederum eine zwitterionische Struktur vor, in der ein C₉-Bicyclus, bestehend aus dem zentralen Arenring und einem benachbarten Fünfring, vergleichbar zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ **79** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-fluoranthen}\}$ **75** in der Art eines Tripeldeckers η^4 - und η^5 -koordiniert ist. Eine Kristallstrukturanalyse von **84** bestätigt diese Strukturvorhersage.

2.2.6.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}$ **84**

Abb. 40 zeigt die Molekülstruktur von **84**. Die Tripeldeckerstruktur mit einer für die η^4 -Koordination typischen Abwinkelung der Butadieneinheit ist charakteristisch. Der Faltungswinkel beträgt 28.1° . Kennzeichnend für eine η^4 -Koordination sind die im Vergleich zu den inneren Co-C Bindungsabständen, Co(1)-C(17) 1.977 Å bzw. Co(1)-C(18) 1.974 Å, verlängerten Bindungen zu den terminalen C-Atomen, Co(1)-C(16) 2.110 Å bzw. Co(1)-C(19) 2.080 Å. Der Abstand C(17)-C(18) 1.404 Å ist größer als der vergleichbare Abstand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ **80** (C(58)-C(59) 1.388 Å), jedoch kleiner als die restlichen Bindungsabstände dieser Einheit.

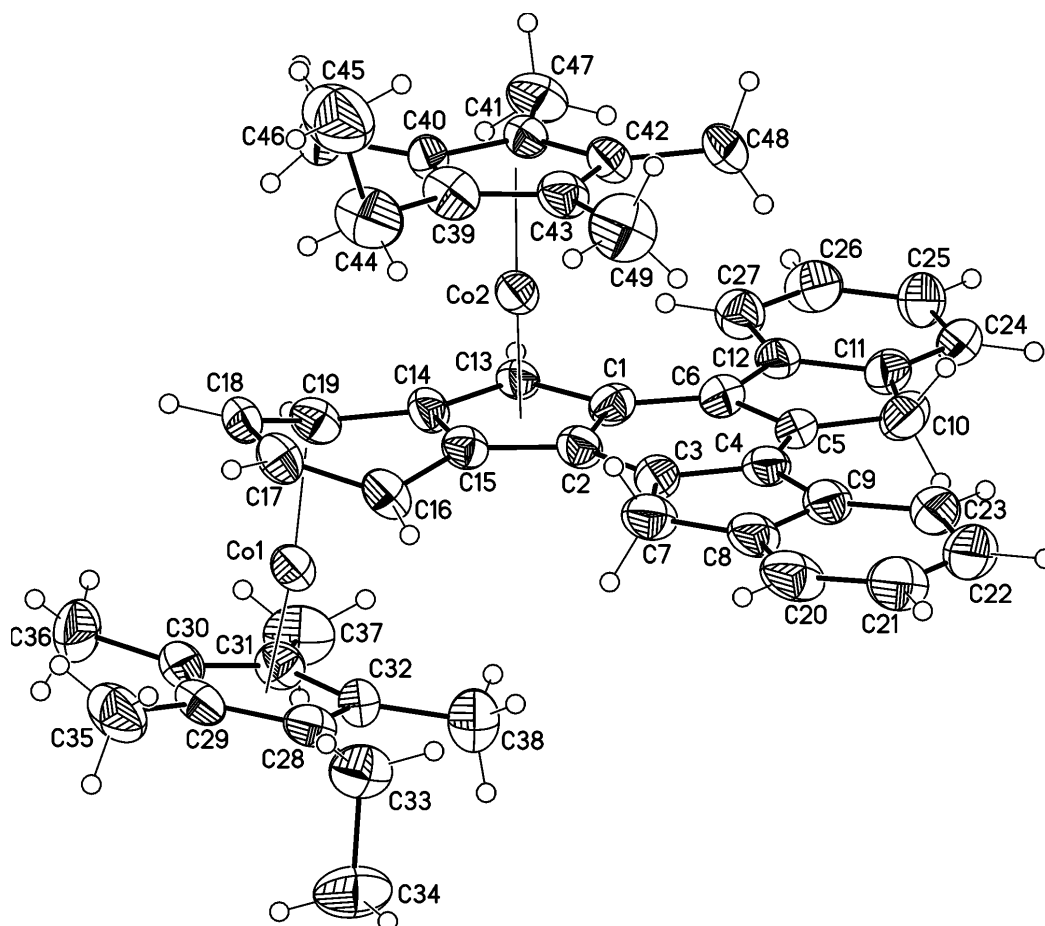


Abb. 40 Molekülstruktur von **84** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co(1)-C(16) 2.110(8), Co(1)-C(17) 1.977(9), Co(1)-C(18) 1.974(8), Co(1)-C(19) 2.080(8), Co(2)-C(1) 2.090(8), Co(2)-C(2) 2.129(8), Co(2)-C(13) 2.023(8), Co(2)-C(14) 2.079(8), Co(2)-C(15) 2.089(8), C(16)-C(17) 1.423(11), C(17)-C(18) 1.404(11), C(18)-C(19) 1.427(11), C(15)-C(16)-C(17) $119.6(8)$, C(18)-C(19)-C(14) $120.8(8)$.

2.2.7 Untersuchungen zur Komplexierung von Decacyclen 28, Perylen 18 und Quaterylen 27 mit Organo-eisenfragmenten

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen reduzierter PAHs mit Halbsandwichverbindungen der Übergangsmetalle Nickel und Cobalt sollten auch auf Eisen ausgeweitet werden. Als geeignete reaktive Halbsandwichkomplexe des Eisens bieten sich verschiedene Komplexe an. Ein von MANRIQUEZ zunächst als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^2\text{-acac})]^{[68]}$ publizierter Halbsandwichkomplex wurde später als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{acac})(\text{piperidin})]^{[69]}$ identifiziert. Die von KÖLLE^[70] bzw. OKUDA^[71] dargestellten Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{FeBr}]$ mit sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden sind sehr instabil und daher nur bedingt geeignet. Nur die Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ nach JONAS erlaubt die Darstellung dieses Eisenhalbsandwichkomplexes in präparativen Maßstab als einheitliches Produkt.^[72]

2.2.7.1 Darstellung und Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ 86

Wird $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ ^[73] in einer THF/TMEDA-Mischung (Verhältnis 3:1) bei -30°C mit $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})$ im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt, so können nach Kristallisation hellgrüne Kristalle des entsprechenden Halbsandwichkomplexes 86 in hoher Ausbeute isoliert werden. Bemerkenswert ist dabei, daß der Komplex 86 in einer Eintopfreaktion entsteht und direkt aus der Reaktionslösung durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden kann.

In Abb. 41 ist die Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ 86 im Kristall dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt dieser Eisenhalbsandwichkomplex eine Klavierstuhl-Geometrie ein, wobei die beiden Fe-N Bindungen und die Fe-C Bindungen untereinander eine Abweichung von 0.1 \AA zeigen. Komplex 86 wurde ohne weitere spektroskopische Charakterisierung als Edukt in den folgenden Experimenten eingesetzt.

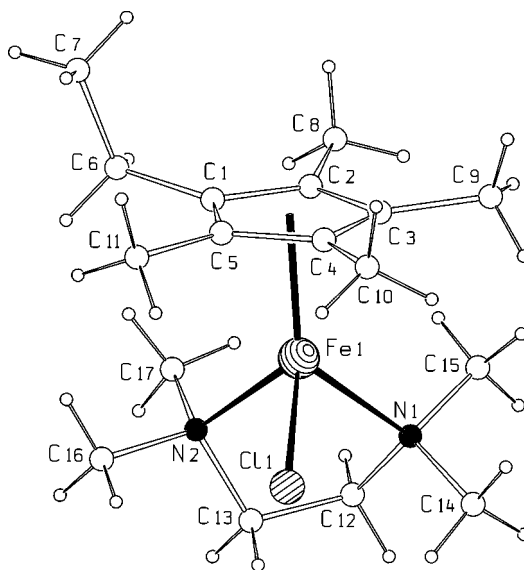
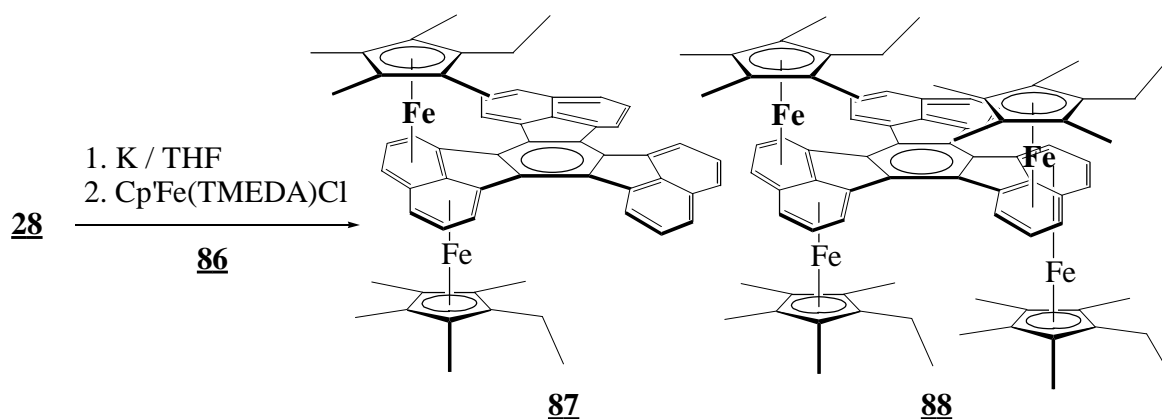


Abb. 41 Molekülstruktur von **86** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-N(1) 2.312(2), Fe(1)-N(2) 2.236(2), Fe(1)-Cl(1) 2.340(1), Fe(1)-C(1-5) 2.312-2.430(2), N(1)-Fe(1)-N(2) 78.57(6), N(1)-Fe(1)-Cl(1) 96.80(4), N(2)-Fe(1)-Cl(1) 94.68(5), Fe(1)-N(1)-C(12) 108.10(12), Fe(1)-N(2)-C(13) 103.01(12), N(1)-C(12)-C(13) 110.97(17), N(2)-C(13)-C(12) 110.76(18).

2.2.8 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ **87** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}$ **88**

Eine Umsetzung des Decacyclendianions **28**²⁻ mit zwei Äquivalenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86** ergibt eine grünschwärze Lösung, aus der sich zunächst schwarzes feinkristallines **87** gewinnen läßt.



Gl. 26

¹H-NMR Untersuchungen zeigen, daß es sich bei **87** um einen diamagnetischen Komplex handelt, bei dem ein AMX Spinsystem einer Naphthalinteileinheit in Folge einer Metallkomplexierung zu hohem Feld verschoben ist. Ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -

/Decacyclen Verhältnis von 2:1 und eine Reduktion der 18 möglichen Protonensignale für komplexiertes Decacyclen **28** auf 9, läßt sich mit einer symmetrischen Struktur, wie sie in **87** vorliegt, vereinbaren. Darüber hinaus lassen sich die Verschiebungswerte des AMX Spinsystems ($\delta = 2.12, 5.56, 7.82$ ppm) gut mit dem AMX Spinsystem des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **72** ($\delta = 2.55, 6.11, 8.18$ ppm) vergleichen. Durch die zweifache Metallkomplexierung der Naphthalineinheit ist das AMX Spinsystem von **87** insgesamt um 0.4 ppm gegenüber **72** zu hohem Feld verschoben. Die restlichen Protonen, die sich auf zwei AMX Spinsysteme verteilen, sind im Vergleich zu Decacyclen zu tiefem Feld verschoben.

Aus der Mutterlauge der Umsetzung nach Gl. 26 wird neben **87** auch ein feinkristallines Produkt **88** isoliert, das nach $^1\text{H-NMR}$ ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]/\text{Decacyclen}$ Verhältnis von 4:1 besitzt und dessen $^1\text{H-NMR}$ Spektrum drei AMX Spinsysteme aufweist. Im Gegensatz zu **87** sind zwei Spinsysteme zu hohem Feld und Eines zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -koordinierten Naphthalineinheiten entsprechen in ihrer Lage den zuvor vorgestellten Werten für **87**. Diese Ergebnisse sind mit der vierkernigen Struktur **88** in Einklang.

Durch Reduktion von Decacyclen **28** mit 4 Äquivalenten Kalium und Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86** läßt sich **88** auch gezielt herstellen. Auf diese Weise konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **88** gewonnen werden.

2.2.8.1 Diskussion der Bindungssituation in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ **87** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}_2$ **88**

Die in **87** und **88** realisierte Bindungssituation der Koordination zweier $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragmente an eine Naphthalineinheit, wurde bereits von JONAS erwähnt, dem die Darstellung des Grundkörpers $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^6\text{-naphthalin}\}$ **89** gelang.^[74] Eine Strukturanalyse von **89** zeigt eine η^4 -dienartige Koordination der beiden Fragmente, die sich in einer Abwinkelung der Butadieneinheit um 13.8° und charakteristischen Fe-C Abständen von 2.018 bis 2.111 Å äußert. Die Fe-C Abstände zu den beiden zentralen C-Atomen betragen 2.457 bzw. 2.466 Å. Ein Mößbauer Spektrum von **89** zeigt, daß der Oxidationszustand und damit auch die Bindungssituation nicht unerwartet vollkommen mit der von Ferrocen **1** vergleichbar ist. Diese Übereinstimmung der charakteristischen Mößbauerparameter, Isomerieverschiebung und

Quadrupolaufspaltung, beruht auf der geringfügigen Variation in der axialsymmetrischen Anordnung und der damit einhergehenden geringen Ladungsverschiebung in **89** im Vergleich zu Ferrocen **1**.

Um die 18 e⁻ Regel zu befolgen, müßten die Bindungselektronen der zentralen C-C Bindung auf die beiden Fe-Zentren aufgeteilt werden, wodurch wiederum eine zwitterionische Resonanzstruktur resultiert. Der durch NMR Spektroskopie in Lösung beobachtete Diamagnetismus kann durch die zwitterionischen Resonanzstrukturen in Abb. 42 erklärt werden. Dies würde eine fluktuierende Struktur mit einem raschen Koordinationswechsel $\eta^4 \leftrightarrow \eta^6$ bedingen.

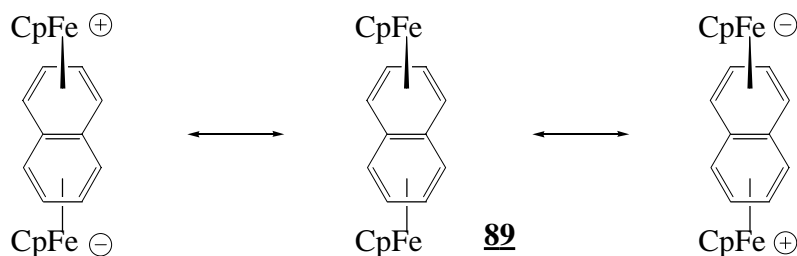


Abb. 42 Zwitterionische Resonanzstrukturen für $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^6\text{-naphthalin}\}$ **89**.

Im Vergleich zu den für η^4 -Koordinationen typischen Faltungswinkeln von 30-40° ist die Butadieneinheit von **89** mit 13.8° nur schwach abgewinkelt. Außerdem nähern sich die Fe-Zentren der zentralen Doppelbindung. Somit erscheint es, als wäre die Struktur im Festkörper auf dem Weg von η^4 nach η^6 „eingefroren“.

Eine ähnliche Situation liegt für den Komplex Bis(indenyl)nickel **90** vor. Im Gegensatz zu Nickelocen **64** (20 VE), das zwei ungepaarte Elektronen besitzt, ist **90** diamagnetisch (!). Dieses Verhalten wird mit einem Koordinationswechsel von η^5 nach η^3 erklärt.

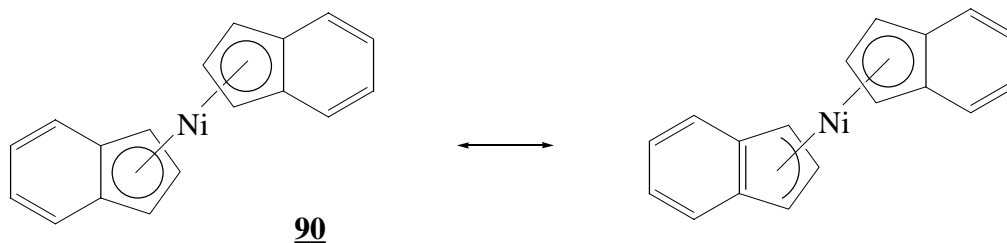


Abb. 43 Resonanzstrukturen von Bis(indenyl)nickel **90**.

Tatsächlich ist in der Kristallstruktur von **90** eine leichte η^3 -allylartige Abwinkelung im koordinierten Fünfring zu beobachten. Beide Ringsysteme zeigen im

Kristall eine verzerrte η^5 -Koordination, die sich auf „halbem Wege“ zu η^3 befindet.^[75] Für dieses fluktuierende Verhalten wurde im angelsächsischen Sprachgebrauch der Begriff „ring slippage“ geprägt. Ein ähnlicher Wechsel der Haptizität von η^5 nach η^4 wurde von SCHNEIDER beim Tripeldeckerkomplex $[(\eta^5\text{-Cp}^R)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-azulen}\}]$ ($R = 1,2,4\text{-tri-}tert\text{-butyl}$) beobachtet.^[76]

2.2.8.2 Kristallstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}]$ **88**

Die Molekülstruktur von **88** ist in den Abbildungen 44 und 45 aus zwei verschiedenen Blickwinkeln dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Nummerierung weggelassen. Eine vollständig beschriftete Abbildung mit den wichtigsten Bindungslängen und -winkeln befindet sich im Anhang auf S.134.

Ein Blick von oben auf das Decacyclengerüst (Abb. 44) zeigt, daß **88** eine zweizählige Drehachse besitzt, die durch die zentrale C-C Bindung des unkomplexierten Naphthalinteils und in ihrer Verlängerung auch durch den zentralen Arenring läuft. Eine Ansicht von der Seite (Abb. 45) verdeutlicht die leichte Abwinkelung der η^4 -koordinierten Butadieneinheit. Die Metallkomplexierung führt zu einem starken propellerartigen Twist der Naphthalineinheiten vergleichbar zum Nickeltripeldecker $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$ **70**.

In Bezug auf die Koordination der beiden Naphthalineinheiten entspricht die Molekülstruktur von **88** dem Grundkörper **89**. Die Fe-C Abstände stimmen nahezu überein. Lediglich die Abstände zu den Brückenatomen C(4a) 2.200 bzw. C(9a) 2.176 Å sind leicht elongiert. Die Koordination der äußeren Butadieneinheit ist durch zwei kurze interne Fe-C Abstände Fe(1)-C(4) 2.036 bzw. Fe(1)-C(5) 2.016 Å und zwei längere terminale Abstände Fe(1)-C(4) 2.200 bzw. Fe(1)-C(6) 2.097 Å gekennzeichnet, vergleichbar der η^4 -Koordination in den entsprechenden Cobaltkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}]$ **72**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ **80** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}]$ **84**. Eine Alternanz der C-C Bindungen im komplexierten Naphthalenteil wird hingegen nicht beobachtet. Vielmehr befinden sich die C-C Abstände zwischen 1.413 und 1.439 Å. Die Fe-C Abstände zu den zentralen C-Atomen betragen Fe(1)-C(6a) 2.445 bzw. Fe(1)-C(6b) 2.435 Å.

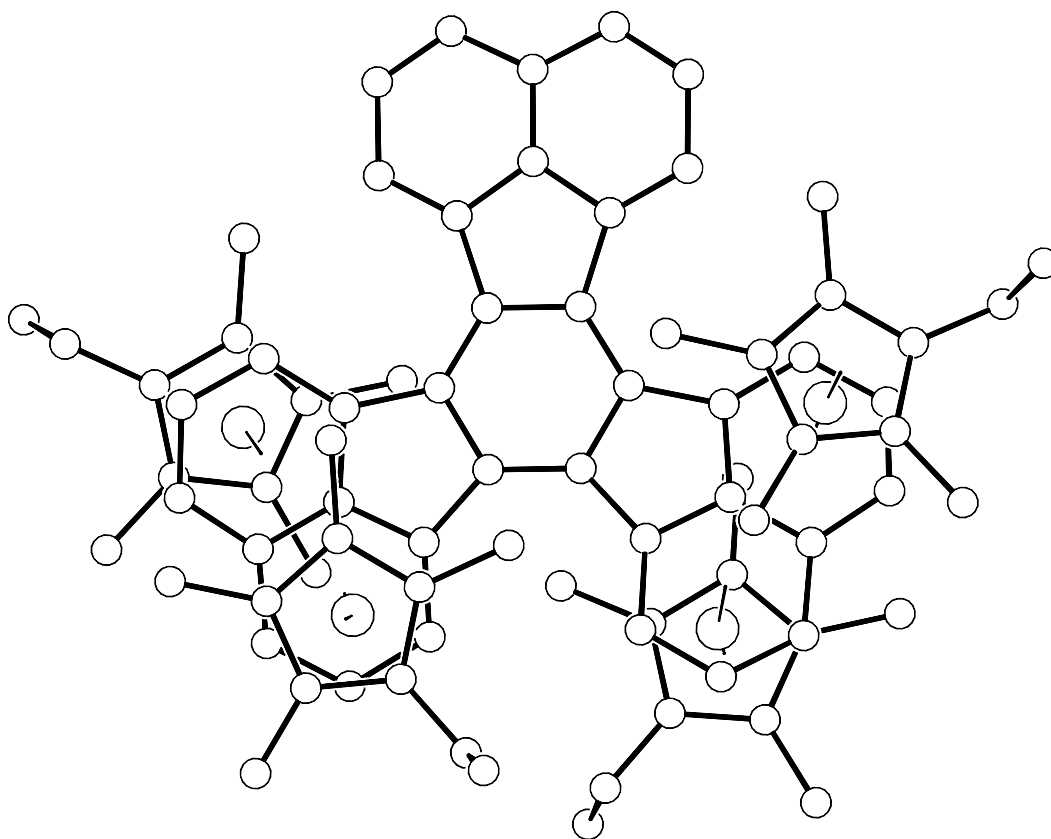


Abb. 44 Molekülstruktur von 88 im Kristall; Blick von oben auf das Decacyclengerüst.

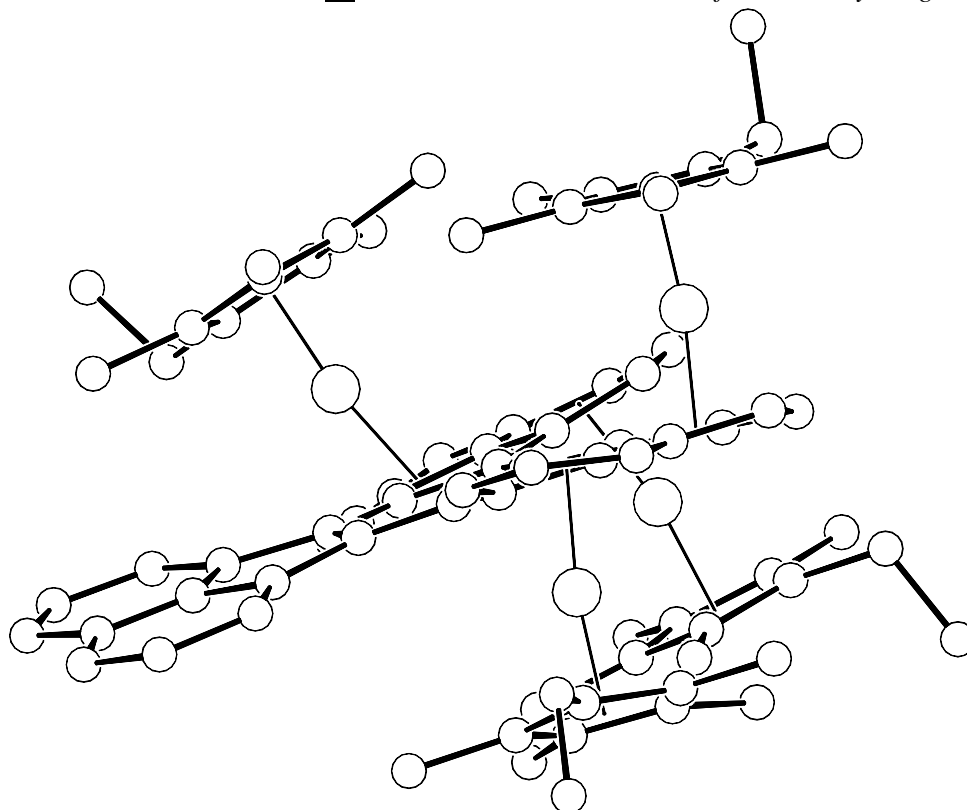
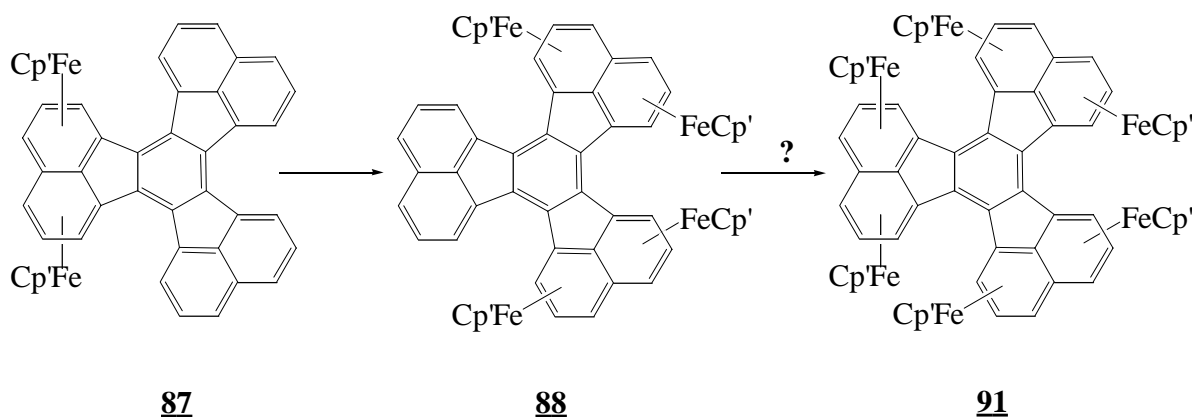


Abb. 45 Molekülstruktur von 88 im Kristall; Blick von der Seite entlang der Fläche des π -Perimeters.

2.2.8.3 Untersuchungen zur Darstellung von [[{(η^5 -C₅Me₄Et)Fe}₂- μ -(η^4 : η^6)}₃decacyclen] 91

Die erfolgreiche Synthese des vierkernigen Eisenkomplexes 88 wirft die Frage nach seinem möglichen Bildungsmechanismus auf. Da vom Decacyclen 28 bekannt ist, daß bei Reduktion mit Kalium maximal zwischen 2 und 3 Äquivalente verbraucht werden ^[77], scheidet ein Mechanismus ausgehend vom entsprechenden Tetraanion aus. In der Literatur sind bislang nur zwei Beispiele bekannt, in denen es durch Alkalimetallreduktion von PAHs gelingt, Tetraanionen darzustellen. Dabei handelt es sich um das von SCOTT dargestellte Corannulen⁴⁻ ^[78] und um das von BOCK synthetisierte Rubren⁴⁻ ^[79].



Gl. 27

Ein schrittweiser Mechanismus ist plausibel. Das Decacyclendianion reagiert zunächst mit dem Eisenhalbsandwichkomplex 86 zum zweikernigen Komplex 87. Nachfolgende in situ Reduktion von 87 und Komplexbildung führt zu 88. Grundsätzlich sollte auf diese Weise noch ein weiterer Reduktions-Komplexbildungs-Cyclus unter Ausbildung eines sechskernigen Eisenkomplexes 91 möglich sein.

Ein vorläufiges ¹H-NMR Experiment unterstützt diese These. Läßt man in einem NMR-Röhrchen eine grüne [D₈]-THF Lösung von 88 mit einem Kaliumspiegel reagieren, verschwinden innerhalb einer Stunde sämtliche Signale des Liganden Decacyclen 28, während die Lösung eine braune Farbe annimmt. Gleichzeitig werden die Signale des C₅Me₄Et-Liganden breit, bleiben aber in ihrer Lage unverändert. Selbst nach Tagen wird weder eine Veränderung des so erhaltenen Spektrums, noch eine Zersetzung des Komplexes festgestellt.

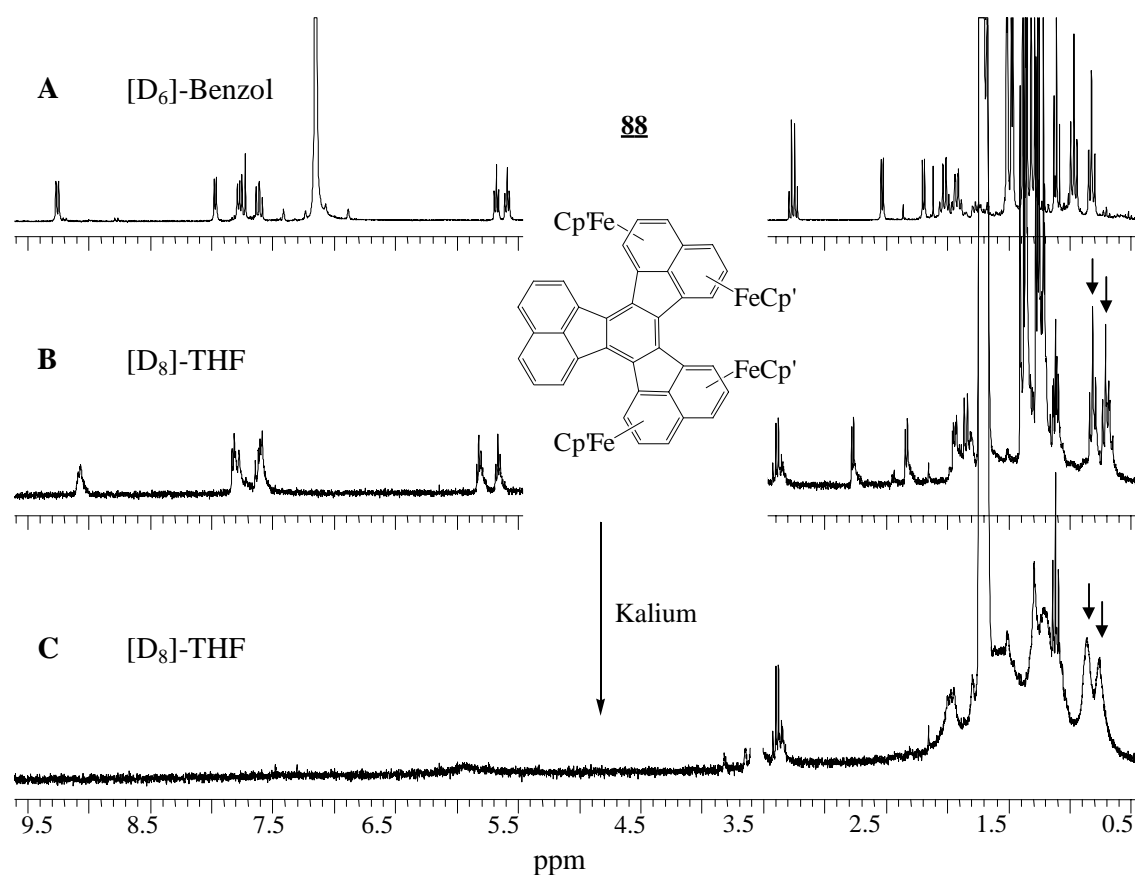


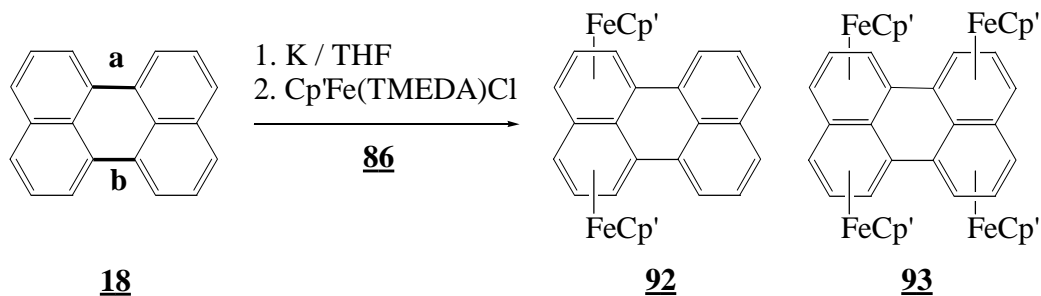
Abb. 46 ^1H -NMR Untersuchung der *in situ* Reduktion von **88**.

In Abb. 46 ist das zuvor angesprochene ^1H -NMR Experiment dargestellt. In Spektrum A ist eine Messung von reinem **88** in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ abgebildet. Ein Vergleich von Spektrum A mit Spektrum B, das im Unterschied zu A in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ aufgenommen wurde, zeigt lediglich einen geringen Lösungsmittelshift. Nach 1 h Kontakt der grünen $[\text{D}_8]\text{-THF}$ Lösung von **88** mit einem Kaliumspiegel (Spektrum C) sind die NMR Signale des komplexierten Decacyclens (2.2-9.2 ppm) verschwunden. Man erkennt jedoch an den mit einem Pfeil gekennzeichneten Signalen der Ethylgruppen der $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden, daß deren Signale zwar breit geworden, doch in ihrer Lage unverändert sind. Dieses Experiment zeigt, daß eine Reduktion von **88** offensichtlich möglich ist, ohne zu einer Dekomplexierung des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden zu führen.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde versucht, Decacyclen **28** mit 6 Äquivalenten Kalium und der stöchiometrischen Menge an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86** umzusetzen. Tatsächlich besitzt das Produkt dieser Umsetzung ein $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]/\text{Decacyclen}$ Verhältnis von 6:1, wobei allerdings das Vorliegen mehrerer Isomere wahrscheinlich ist. Reines **91** konnte bislang noch nicht isoliert werden.

2.2.9 Darstellung von $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-perylene}\}\}$ **92** und $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{perylene}$ **93**

Der Einsatz des Eisenhalbsandwichkomplexes **86** hat eindeutig gezeigt, daß bei Verwendung von PAHs, die über isolierte Naphthalineinheiten verfügen, ein Aufbau von polymetallischen Komplexen möglich ist. Um diesen Aspekt noch weiter zu verfolgen, wird Perylen **18** nach der vorgestellten Methode umgesetzt.



Gl. 28

Perylen **18** ist ein Beispiel für PAHs mit einer fixierten Einfachbindung. Die Bindungslänge der in Formel **18** fett gezeichneten C-C Bindungen a und b beträgt 150 pm (Kristallstrukturanalyse), entspricht also einer Einfachbindung zwischen sp^2 -hybridisierten C-Atomen.^[80] Dadurch entstehen zwei isolierte Naphthalinteilfragmente, die eine Darstellung der zwei- und vierkernigen Eisenkomplexe **92** und **93** entsprechend Gl. 28 ermöglichen.

Für **92** ergeben $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen ein diamagnetisches Spektrum mit einem $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]/\text{Decacyclen}\}$ Verhältnis von 2:1. Neben einem zu hohem Feld verschobenen AMX Spinsystem (1.50 d, 5.72 t, 6.78 d) ist noch ein weiteres Spinsystem (7.22 t, 7.43 d, 7.88 d) sichtbar, das sich im aromatischen Bereich befindet. Auf Grund der bevorzugten tripeldeckerartigen Komplexierung von zwei $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]\}$ -Fragmenten an eine Naphthalineinheit, kann es sich nur um den zweikernigen Komplex **92** handeln. **93** hingegen besitzt keine Signale mehr im aromatischen Bereich, sondern nur ein AMX Spinsystem, das in Folge der Metallkomplexierung zu hohem Feld verschoben ist. Die Signallage (1.51 d, 5.72 t, 6.79 d) ist nahezu identisch zu der in **92** gefundenen. Zusammen mit einem $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]/\text{Decacyclen}\}$ Verhältnis von 4:1 ergibt sich daher als eindeutige Strukturvorhersage der vierkernigen Komplex **93**. Umkristallisation von **93** aus Diethylether und wenig Acetonitril führt nach $^1\text{H-NMR}$ Analyse allerdings und überraschenderweise ausschließlich zu paramagnetisch verschobenen Signallagen. Neben einem breiten

Signal von 2.9 bis 0.5 ppm (68 H) findet man deutlich zu hohem Feld verschobene Resonanzsignale bei -8.6 (5 H), -40.0 (5 H) und -51.67 ppm (3 H).

2.2.9.1 Kristallstruktur des Eisenclusters **94**

Abb. 47 zeigt das unerwartete Produkt der Umkristallisation von reinem **93**. Die Molekülstruktur dieses ungewöhnlichen Eisenclusters **94** besteht aus einem trigonal bipyramidalen Fe_3CN -Clusterrumpf, der über eine Pyramidenspitze ein weiteres $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragment koordiniert.

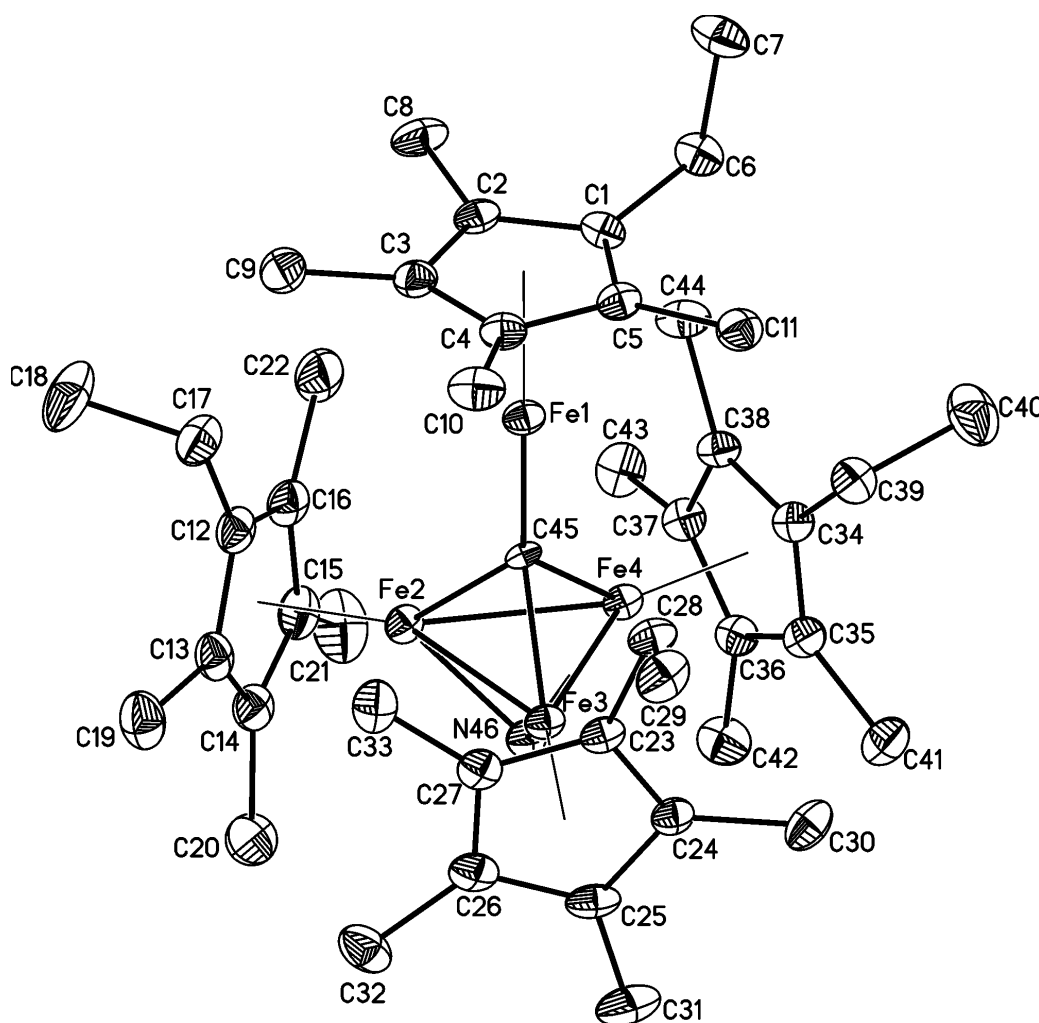


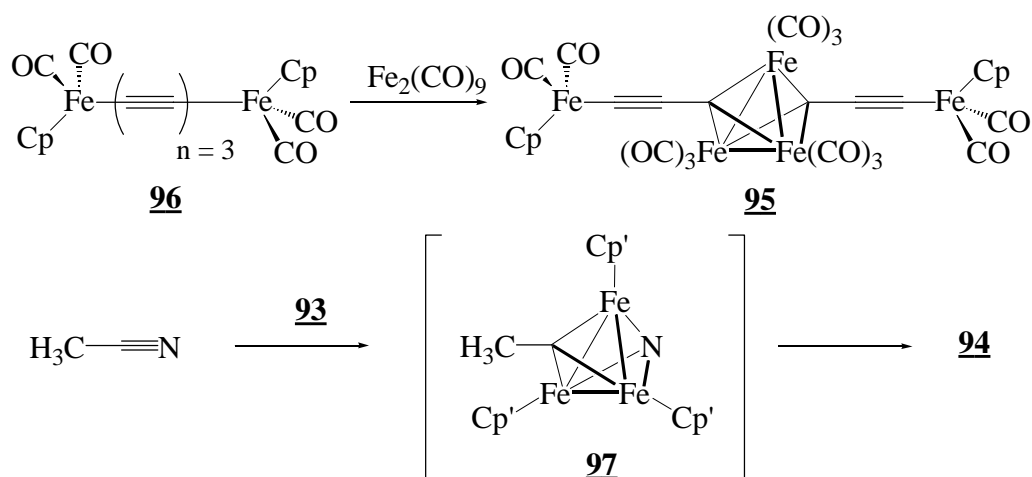
Abb. 47 Molekülstruktur von **94** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-C(45) 1.889(3), Fe(1)-C(1) 2.299(3), Fe(2)-Fe(3) 2.4816(9), Fe(2)-Fe(4) 2.4535(8), Fe(3)-Fe(4) 2.4814(9), Fe(2)-C(45) 1.912(3), Fe(3)-C(45) 1.912(3), Fe(4)-C(45) 1.906(3), Fe(2)-N(46) 1.867(3), Fe(3)-N(46) 1.867(3), Fe(4)-N(46) 1.853(3), Fe(2)-C(12) 2.146(3), Fe(1)-C(45)-Fe(2) 132.9(2), Fe(1)-C(45)-Fe(3) 129.9(2), Fe(1)-C(45)-Fe(4) 132.1(2), Fe(2)-Fe(3)-Fe(4) 59.26(2), Fe(3)-Fe(4)-Fe(2) 60.38(3), Fe(4)-Fe(2)-Fe(3) 60.37(2), Fe(2)-C(45)-Fe(3) 80.94(12), C(45)-Fe(2)-Fe(3) 49.52(10), C(45)-Fe(3)-Fe(2) 49.53(9), Fe(2)-N(46)-Fe(3) 83.28(14), N(46)-Fe(2)-Fe(3) 48.36(10), N(46)-Fe(3)-Fe(2) 48.36(10).

Der Rumpf wird in Form eines gleichseitigen Dreiecks aus drei Eisenatomen gebildet, in dem die Fe-Fe Abstände zwischen 2.4535 und 2.4816 Å liegen. Diese Abstände sind mit den Ni-Ni Abständen (2.46 Å) des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ -Clusters **62** vergleichbar. Der Fe₃-Rumpf wird auf der einen Seite durch ein μ_3 -Stickstoffatom überdacht. Die resultierende Fe₃N-Einheit entspricht mit Fe-N Abständen von 1.86 Å und einem Winkel am Stickstoff Fe(2)-N(46)-Fe(3) von 83.28° in ihrer Geometrie dem Ni₃O-Cluster **62** (1.81 Å, 85.40°). Auf der gegenüberliegenden Seite wird der Fe₃-Rumpf von einem μ_3 -Kohlenstoffatom überbrückt, was formal einem Metalla-alkyliden-Fragment entspricht. Die Fe-C Abstände liegen zwischen 1.906 und 1.912 Å. Das μ_3 -Kohlenstoffatom wird in einem Abstand von 1.889 Å von einem weiteren Eisenatom koordiniert.

2.2.9.2 Bildungsmechanismus des Eisenclusters **94**

Für die gänzlich unerwartete Bildung von **94** erscheint eine Betrachtung des Bildungsmechanismus des Bis(μ_3 -alkyliden)-Eisen Komplexes **95** sinnvoll.^[81]

Die Reaktion des Polyinkomplexes **96** mit Fe₂(CO)₉ verläuft über eine Spaltung der C-C Dreifachbindung unter Ausbildung eines zweifach μ_3 -überbrückten Fe₃-Rumpfes (Gl. 29).



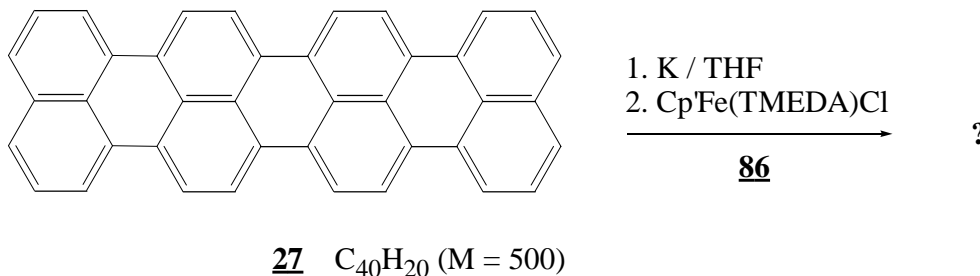
Gl. 29

Die Fe-Fe Abstände in **95** (2.498 – 2.518 Å) sind mit denen in **94** vergleichbar. Dieses Beispiel soll den Beginn der Clusteraggregation, der letztendlich zu **94** führt, verdeutlichen. Acetonitril ist in der Lage $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragmente von dem Eisenkomplex **93** abzulösen, die dann ihrerseits an die C-N Dreifachbindung unter

Ausbildung eines Fe_3 -Metallgerüsts koordinieren. Der $(\mu_3\text{-metalla-alkyliden})$ -Cluster **97** ist somit ein plausibles Zwischenprodukt auf dem Weg zur Bildung von **94**.

2.2.10 Komplexierung von Quaterylen **27** mit Organo-eisenfragmenten

Die erfolgreiche Darstellung der Perylen Komplexe **92** und **93** legt nahe, daß $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragmente ideale Kandidaten für die Komplexierung von Quaterylen **27** sein sollten. So erfolgte eine Umsetzung des Quaterylens **27** mit 8 Äquivalenten Kalium und der stöchiometrischen Menge des Halbsandwichkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}] **86**.$



Gl. 30

Aus dieser Umsetzung resultierte jedoch kein einheitliches Produkt. Nach ^1H -NMR Analyse besteht das Produkt zum größten Teil aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Fe}]$ ($\text{M} = 354$; Fc'). Daneben sind weitere Signale, die $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragmenten zugeordnet werden können, zu erkennen. Ein FAB-MS Spektrum (Abb. 48) gibt Aufschluß über die mögliche Zusammensetzung der Probe.

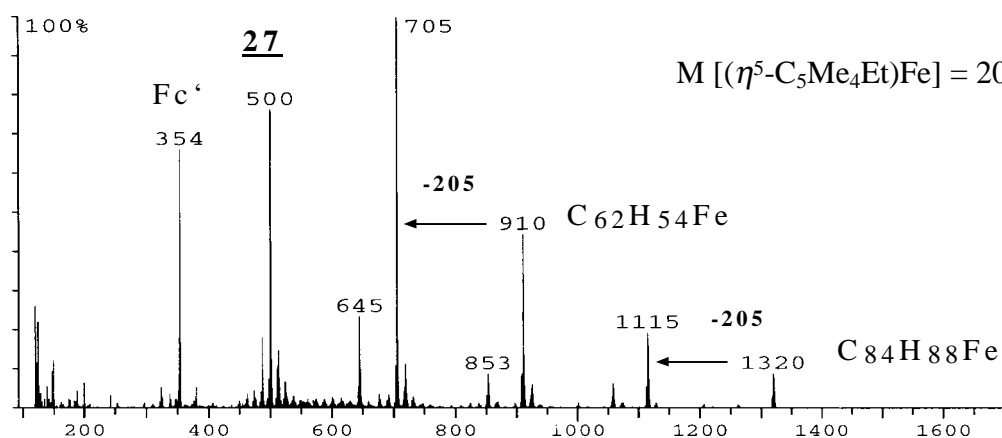
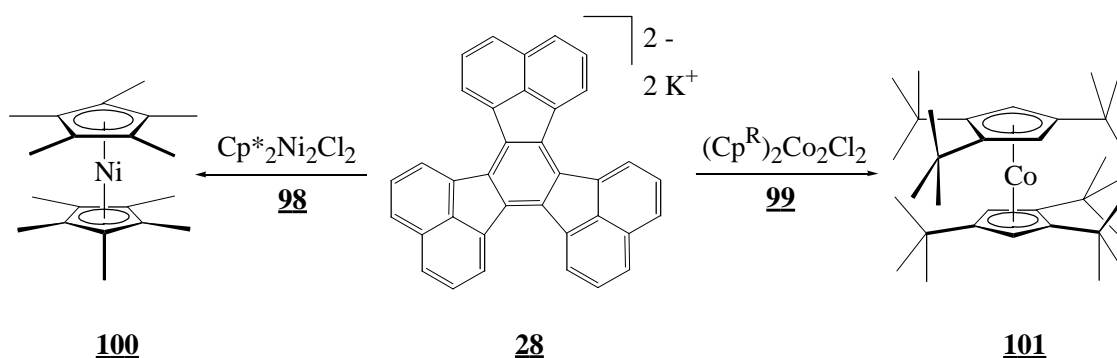


Abb. 48 FAB-MS Messung (Matrix: Dimethoxybenzylalkohol).

Neben den intensitätsstarken Peaks von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Fe}]$ ($M = 354$) und Quaterylen **27** ($M = 500$) sind noch deutlich Signale, die zwei- bzw. vierkernigen Produkten mit den Massen $M = 910$ bzw. 1320 (**27** + $2[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ bzw. + $4[\text{Cp}^*\text{Fe}]$) zugeordnet werden können, zu erkennen. Diese fragmentieren unter Abspaltung eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]$ -Fragmentes ($M = 205$). Die FAB-MS Untersuchung zeigt, daß die Darstellung metallorganischer Komplexe mit Quaterylen **27** als Liganden grundsätzlich möglich ist. Hier sind weitergehende Untersuchungen in Zukunft sinnvoll.

2.2.11 Darstellung von Metallocenen

Um die Synthesemethode der kombinierten Ligandreduktion/komplexierung auf weitere Übergangsmetallhalbsandwichkomplexe auszuweiten, wurde das Decacyclendianion **28**²⁻ mit den dinuklearen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ **98**^[82] bzw. $[(\eta^5\text{-Cp}^R)_2\text{Co}_2\text{Cl}_2]$ (**99**; $R = 1,2,4\text{-tri-}t\text{-butyl}$)^[83] umgesetzt.



Gl. 31

Als einzige Produkte konnten jedoch nur (Pentamethyl)nickelocen **100** und das zuvor nicht bekannte (Hexa-*tert*-butyl)cobaltocen **101** isoliert werden. Das paramagnetische Nickelocen **100** wird anhand eines extrem tieffeldverschobenen, jedoch scharfen Signals bei $\delta = 242$ ppm im ^1H -NMR Experiment charakterisiert. Ein MS-Spektrum des Cobaltocens **101** zeigt einen Molekülionenpeak M^+ bei $m/z = 525$ mit einer Intensität von 100 %. Des weiteren sind im ^1H -NMR Spektrum von **101** für die *tert*-Butylgruppen zwei Signale im Verhältnis 2:1 zu finden. Auf Grund des Paramagnetismus von **101** sind die Signale der sechs *tert*-Butylgruppen zu tiefem Feld verschoben und zudem stark verbreitert ($\delta = 3.47$ ppm ($\nu_{1/2} = 54.8$ Hz) und $\delta = 3.65$ ppm ($\nu_{1/2} = 27$ Hz)).^[84] Die Resonanzsignale der vier Cyclopentadienylwasserstoffatome werden auf Grund der starken Kopplung mit dem paramagnetischen Cobaltatom und der damit einhergehenden Linienverbreiterung nicht beobachtet.

2.3 Untersuchungen zur Ligandlabilität in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **63** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** im Hinblick auf Übertragungsreaktionen von reaktiven Organonickelfragmenten

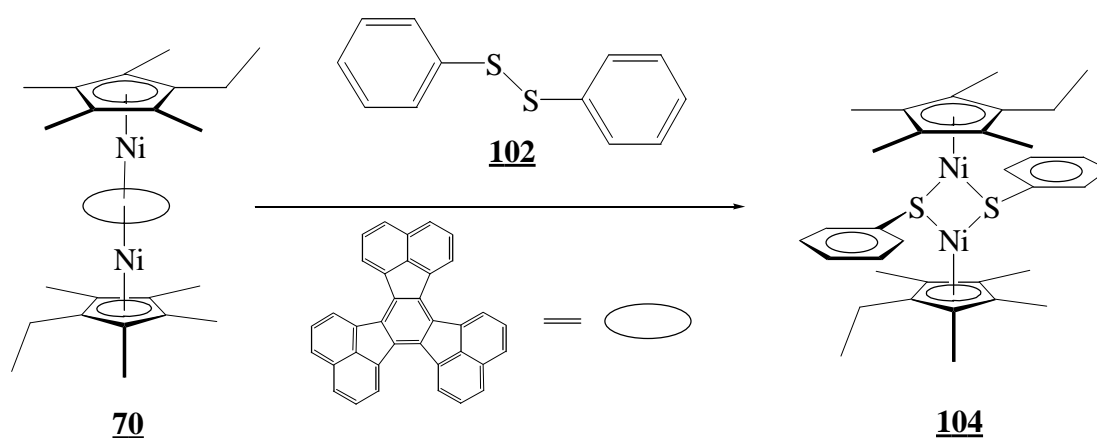
In Kapitel 2.2.2 auf S. 46 wurde schon die Eigenschaft von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **63** erwähnt, bereits beim Lösen bei Raumtemperatur in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie z.B. Diethylether zu zerfallen. Dieses Verhalten sollte es prinzipiell erlaubt, die Nickeltripeldecker **63** und **70** als Überträger für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]$ - bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmente einzusetzen. Dabei hat es sich bewährt, frisch zubereitete Lösungen von **63** bzw. **70** mit gelösten Reaktanden umzusetzen. Substanzen mit Mehrfachbindungen und/oder freien Elektronenpaaren eignen sich in idealer Weise dazu, die reaktiven $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]$ -Fragmente zu koordinieren und das präparative Potential von **63** und **70** weiter auszuloten.

2.3.1 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** mit Ph_2S_2 **102**, Mes_2Se_2 **103**, Mes_2Te_2 **15** und $\text{Napht}_2\text{Te}_2$ **43**

In der Organocobaltchemie existieren zahlreiche Eduktkomplexe, die als Überträger von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]$ -Fragmenten eingesetzt werden. Deren Synthese und Anwendung ist durch Arbeiten von JONAS^[11] und SCHNEIDER^[56] wohl etabliert. So wurde z.B. der Cobalt-bis(ethylen)komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** im Rahmen dieser Arbeit zur Darstellung des redoxaktiven Dicobaltkomplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2]$ (*Co-Co*) **32** eingesetzt (s. Kap. 1.1.1, S. 13).

In der Organonickelchemie ist die Erzeugung reaktiver Metall-Ligand-Fragmente und Übertragung auf geeignete Reaktanden bislang vorwiegend auf die Verwendung von Nickelocen **64**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ **98** als Quelle für $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]$ -Fragmente beschränkt. Zudem müssen Reaktionen mit **64** zumeist bei erhöhten Temperaturen erfolgen.^[85] So ergibt die Reaktion von Nickelocen **64** mit Thiophenol in Benzol den Dinickelkomplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_2\text{-(}\mu_2\text{-SPh)}_2]$.^[86] Um das Potential des Nickeltripeldeckers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** im Hinblick auf die Übertragung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmenten in ersten orientierenden Versuchen zu studieren, wurde daher **70** mit den Bis(aryl)-dichalkogeniden **15**, **43**, **102** und **103** umgesetzt.

Stellvertretend für diese Umsetzungen wird im folgenden die Reaktion von **70** mit Diphenyldisulfid **102** (Gl. 32) vorgestellt. Gibt man eine grünschwärze Lösung des Nickeltripeldeckers **70** zu in Diethylether gelöstem Diphenyldisulfid **102**, ändert sich die Farbe der Lösung im Verlaufe einiger Stunden nach braun. Gleichzeitig macht gelbbraunes ausfallendes Decacyclen **28** das Voranschreiten der Reaktion sichtbar. Nach Filtration und Einengen der rotbraunen Lösung resultieren bei -30°C schwarze Kristalle von **104**. Die Darstellung des entsprechenden Mesityl-Selen- **105** bzw. Mesityl-Tellur- **106** und Naphthyl-Tellur-Komplexes **107** erfolgte analog.



Gl. 32

Entsprechend zu den Dicobaltchalkogenkomplexen (s. Kap. 2.1.1, S. 14) sind auch für die Dinickelkomplexe **104-107** verschiedene Isomere möglich. Durch das Fehlen einer Metall-Metall Bindung können sich die einzelnen Isomere der Dinickelkomplexe, auf Grund der erhöhten Beweglichkeit des Ni_2E_2 -Clusterrumpfes im Vergleich zum eher starren Co_2E_2 -Rumpf der Komplexe **32**, **42** und **52-60**, leicht ineinander umwandeln.^[87]

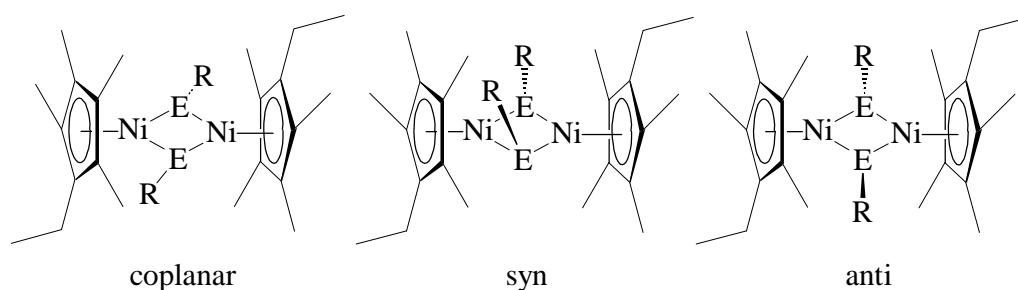


Abb. 49 Mögliche Stereoisomere der Dinickelkomplexe **104-107**.

Obwohl diese Komplexe mehrere Konformationen einnehmen können, ist in ^1H -NMR Untersuchungen nur ein einziges Isomer zu beobachten. Dies steht in Einklang

mit einem fluktuierenden Verhalten dieser Moleküle, welches im Fall des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SeMes})_2$ **105** durch breite Signale des Mesitylensubstituenten im $^1\text{H-NMR}$ Experiment verdeutlicht wird.

2.3.1.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SPh})_2$ **104**

In Abb. 50 ist die Molekülstruktur von **104** (*anti*-Isomer) im Kristall dargestellt. Die Bindungswinkel $\text{S}(1)\text{-Ni}(1)\text{-S}(1')$ 91.00° bzw. $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)\text{-Ni}(1')$ 89.00° verdeutlichen die Planarität des Ni_2S_2 -Clusterrumpfes. Die Ni-S Abstände betragen 2.198 bzw. 2.194 Å. Die Abstände und Winkel stimmen mit der Cp-analogen Molekülstruktur des bereits erwähnten $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SPh})_2$ überein.^[88] Die entsprechenden Bindungswinkel betragen 89.9 bzw. 90.1° , bei einem Ni-S Abstand von 2.190 Å. In beiden Komplexen beträgt der Ni-Ni Abstand 3.1 Å, welcher wesentlich größer ist als der Abstand in metallischem Nickel (2.492 Å), so daß eine direkte Metall-Metall Bindung ausgeschlossen werden kann.^[89] Die Pyramidalisierung (Σ) am Schwefelatom beträgt 302.93° . Der Diamagnetismus ist mit einer formalen Oxidationsstufe am Schwefel von $-II$ und einer Valenzelektronenzahl von 16 an den beiden Nickelatomen im Einklang.

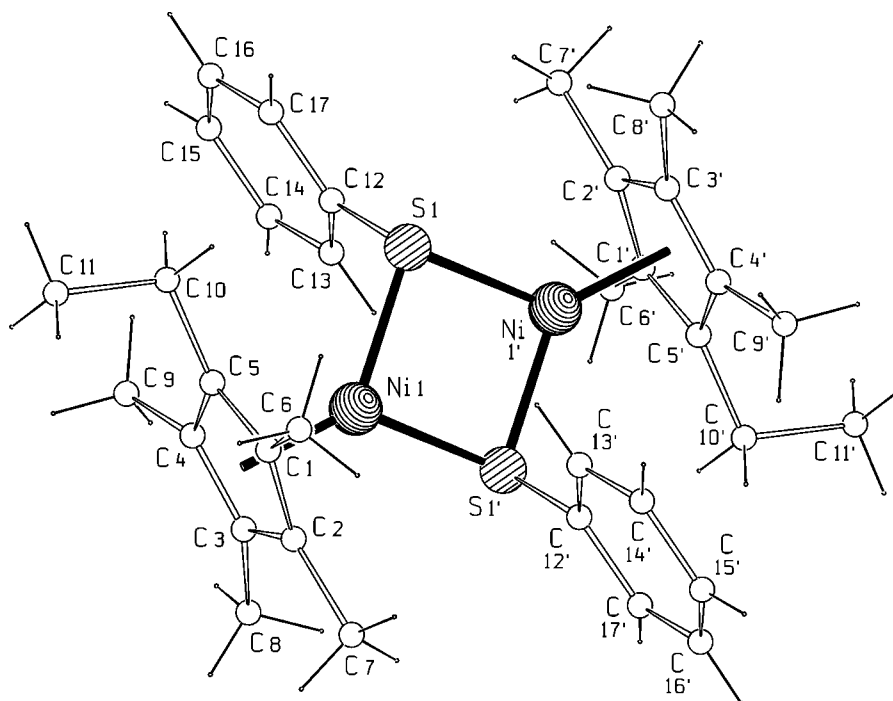
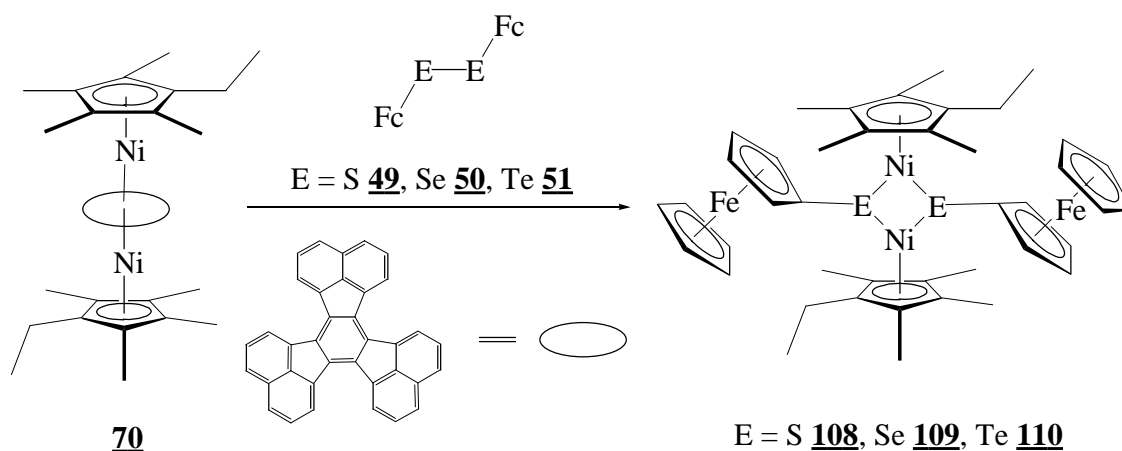


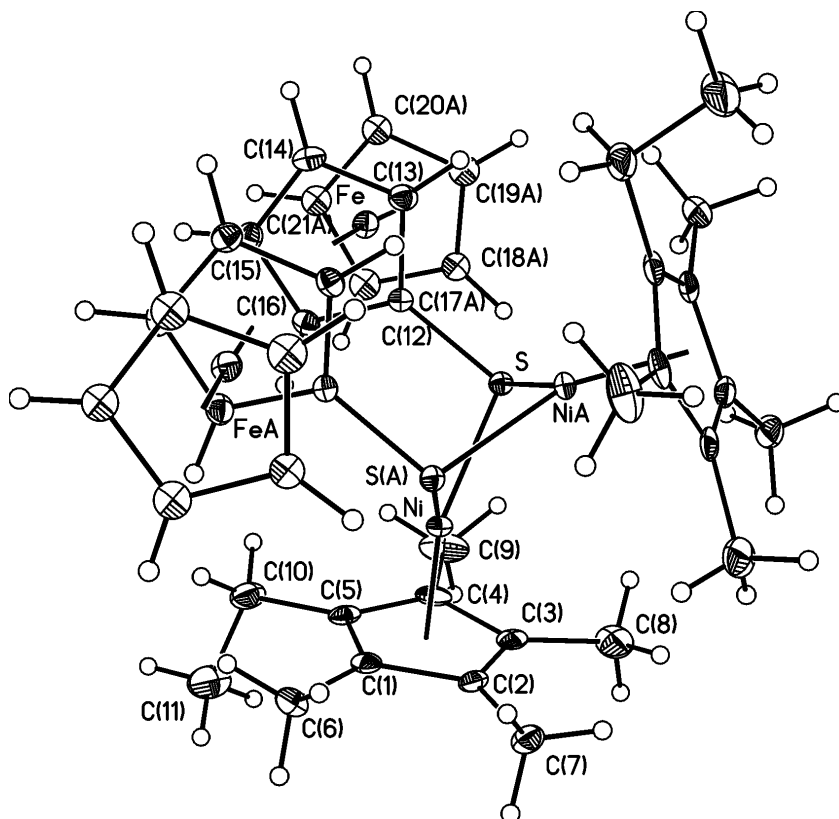
Abb. 50 Molekülstruktur von **104** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)$ 2.198(2), $\text{Ni}(1)\text{-S}(1')$ 2.194(2), $\text{Ni}(1)\text{-C}(1)$ 2.126(6), $\text{S}(1)\text{-C}(12)$ 1.784(6), $\text{S}(1)\text{-Ni}(1)\text{-S}(1')$ $91.00(6)$, $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)\text{-Ni}(1')$ $89.00(6)$, $\text{Ni}(1)\text{-S}(1)\text{-C}(12)$ $105.9(2)$, $\text{Ni}(1')\text{-S}(1)\text{-C}(12)$ $108.03(2)$.

2.3.2 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** mit Fc_2S_2 **49**, Fc_2Se_2 **50** und Fc_2Te_2 **51**

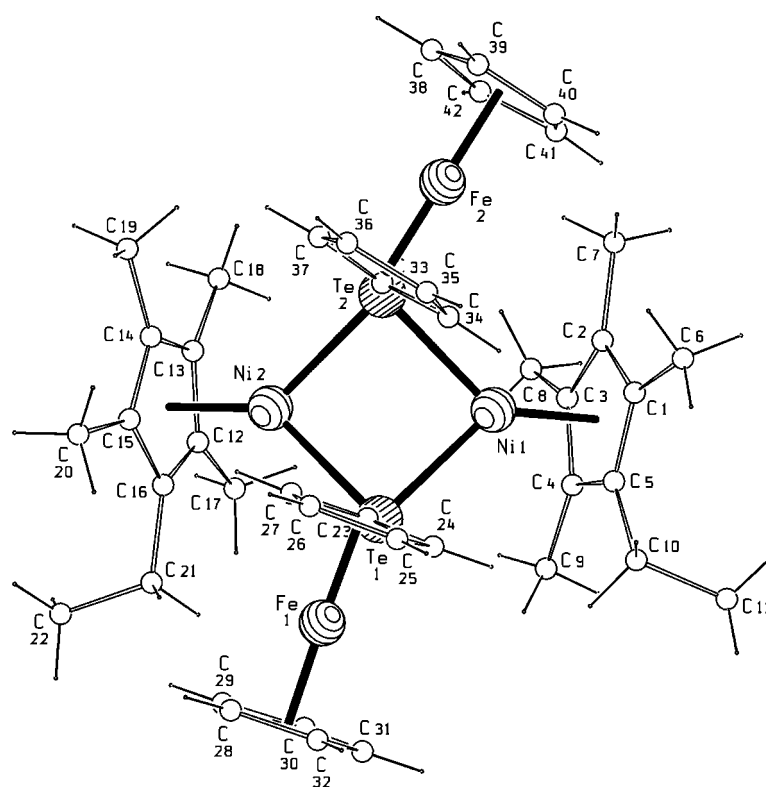
Da sich bereits in cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Dicobalt-chalkogenkomplexe gezeigt hat, daß ein Ferrocenylrest die gemischtvalente Spezies ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$) stabilisiert, erfolgte eine Umsetzung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70** neben den Bis(aryl)dichalkogeniden auch mit diversen Bis(ferrocenyl)-dichalkogeniden **49**, **50** und **51**.

Die Synthese der ferrocenylsubstituierten Dinickelkomplexe **108-110** erfolgte analog der Darstellung des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}(\mu_2\text{-SPh})_2$ **104**. $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen zeigen, daß es sich bei **108-110** um diamagnetische Komplexe handelt, die aus nur einem Isomer bestehen. Von allen drei Komplexen wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Überraschenderweise und im Gegensatz zu **104** kristallisieren hierbei jeweils die *syn*-Isomere.



2.3.2.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-(}\mu_2\text{-EFc)}_2]$ 

a)



b)

Abb. 51 Molekülstruktur von **108**, E = S (a) bzw. **110**, E = Te (b) im Kristall.

In Abb. 51 sind verschiedene Ansichten der Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-(}\mu_2\text{-}\underline{\text{S}}\text{Fc)}_2$ **108** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-(}\mu_2\text{-}\underline{\text{Te}}\text{Fc)}_2$ **110** abgebildet. Da die Molekülstruktur des Selenhomologen Komplexes **109** isostrukturell ist, wird auf eine Abbildung verzichtet. Die sterische Beeinflussung der beiden Ferrocenylreste bewirkt in allen drei Komplexen **108-110** eine leichte Faltung des Ni_2E_2 -Cluster-rumpfes, was sich in einer Abweichung der Winkel Ni-E-Ni bzw. E-Ni-E von 90° bemerkbar macht.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **108** (S), **109** (Se) und **110** (Te).

	Ni-E (Å)	E-C (Å)	E-Ni-E (°)	Ni-E-Ni (°)	C-E-Ni (°)	C-E-Ni' (°)	Σ (°)
108 S	2.171(2)	1.768(5)	90.76(5)	81.40(5)	105.75(17)	107.79(16)	294.9
109 Se	2.300(1)	1.926(5)	91.23(3)	81.62(3)	103.36(15)	106.55(14)	291.5
110 Te	2.452(1)	2.114(4)	87.997(17)	86.846(17)	102.37(10)	106.80(10)	296.0

In Tabelle 1 sind die Strukturparameter von **108-110** einander gegenübergestellt. Während die Winkel am Nickelzentrum (E-Ni-E) maximal um 2° von 90° abweichen, beträgt die Abweichung am Chalkogenatom (Ni-E-Ni) bis zu 8° . Die daraus resultierende Faltung des Clusterrumpfes erkennt man deutlich in Abb. 3a. Eine vergleichbare Faltung mit 87.6 bzw. 83.8° besitzt der Komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_2\text{-}\{\mu\text{-o-(SCH}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}\}$.^[88] Mit zunehmendem Atomradius der Chalkogenatome ($\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$) vergrößert sich auch der entsprechende Nickel-Chalkogenabstand um etwa 0.15 Å . Im gleichen Ausmaß verlängert sich die Kohlenstoff-Chalkogen Bindung. Die Pyramidalisierungen (Σ) an den Chalkogenatomen sind mit 291.5 , 294.9 und 296.0° sehr ähnlich und lassen sich mit den entsprechenden Dicobaltkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2$ (Co-Co) **32** (295.08°) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeFc)}_2$ (Co-Co) **60** (290.63°) vergleichen.

2.3.3 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dinickelkomplexe

Analog zu den Untersuchungen der Dicobalt-Serie erfolgten zunächst CV Messungen an den arylsubstituierten Vertretern. Beispielhaft wird das CV Verhalten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-(}\mu_2\text{-SPh)}_2$ **104** in Abb. 52 dargestellt und erläutert. Neben geringen Verunreinigungen kann man deutlich zwei reversible Oxidationsprozesse bei -0.2 und $+0.7 \text{ V}$ erkennen. Coulometrische Messungen zeigen, daß es sich bei der ersten Stufe um eine Einelektronenoxidation handelt. Auf Grund der vergleichbaren

Stufenhöhe des zweiten Prozesses kann das CV Verhalten von **104** mit zwei schrittweise erfolgenden Einelektronenoxidationen am Nickel interpretiert werden.

Ein Vergleich der Halbstufenpotentiale mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SPh})_2$ (+0.1 bzw. +1.0 V) ^[90] verdeutlicht den elektronenschiebenden Einfluß des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ -Liganden. Es läßt sich eine kathodische Verschiebung der Halbstufenpotentiale um die zuvor genannten 0.3 V feststellen. Auf Grund der Peakseparation der beiden Halbstufenpotentiale ($\Delta E = 0.89$ V) läßt sich für K_{com} ein Wert von 1.0×10^{15} berechnen. Dies erlaubt die Zuordnung der gemischtvalenten $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ -Spezies zur Klasse III nach ROBIN und DAY. Im Gegensatz zum Dicobaltkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2-(\mu_2\text{-TeMes})_2$ **32** ist sowohl der erste als auch der zweite Oxidationsprozeß reversibel, und es ist keine Zersetzung zu beobachten. Das Dikation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SPh})_2]^{2+}$ **104**²⁺ ist isoelektronisch zum neutralen Dicobaltkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2-(\mu_2\text{-TeMes})_2$ **32**. Daher könnte eine schrittweise Oxidation von **104** zur Faltung des Ni_2S_2 -Clusterrumpfes führen.^[90] Für zukünftige Untersuchungen erscheint es daher interessant, **104** präparativ zu oxidieren, um **104**⁺ sowie **104**²⁺ zu kristallisieren und strukturanalytisch zu charakterisieren.

In Abb. 53 ist stellvertretend für die ferrocenylsubstituierten Dinickelkomplexe das CV von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2-(\mu_2\text{-SFC})_2$ **108** dargestellt. Es zeigt deutlich vier chemisch reversible Oxidationsprozesse, wobei der letzte Prozeß von Elektroden-Adsorptions-Phänomenen beeinflusst wird was zu der Ausbildung einer scharfen Signalspitze bei + 0.8 V führt. Coulometrische Messungen belegen, daß es sich dabei um Einelektronenoxidationen handelt. In Analogie zum Dinickelkomplex **104** sind die ersten beiden Halbstufenpotentiale mit einer Oxidation der beiden Nickelzentren erklärbar. Demzufolge erfolgt bei den beiden verbleibenden Prozessen eine schrittweise Elektronenabgabe der Ferrocenylreste. Im Gegensatz zum cobaltanalogen Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2-(\mu_2\text{-SFC})_2$ **54** besteht in diesem Fall noch eine elektronische Kommunikation zwischen den beiden Eisenzentren, wie sie auch im Diferrocenyldiselenid **50** zu beobachten ist. Mit einer Peakseparation der beiden ersten Oxidationsprozesse von $\Delta E = 0.93$ V und einem daraus berechneten Wert für K_{com} von 5.0×10^{15} kann eine Einteilung der gemischtvalenten $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ -Spezies in Klasse III nach ROBIN und DAY erfolgen. Die Peakseparation der beiden ferrocenylzentrierten

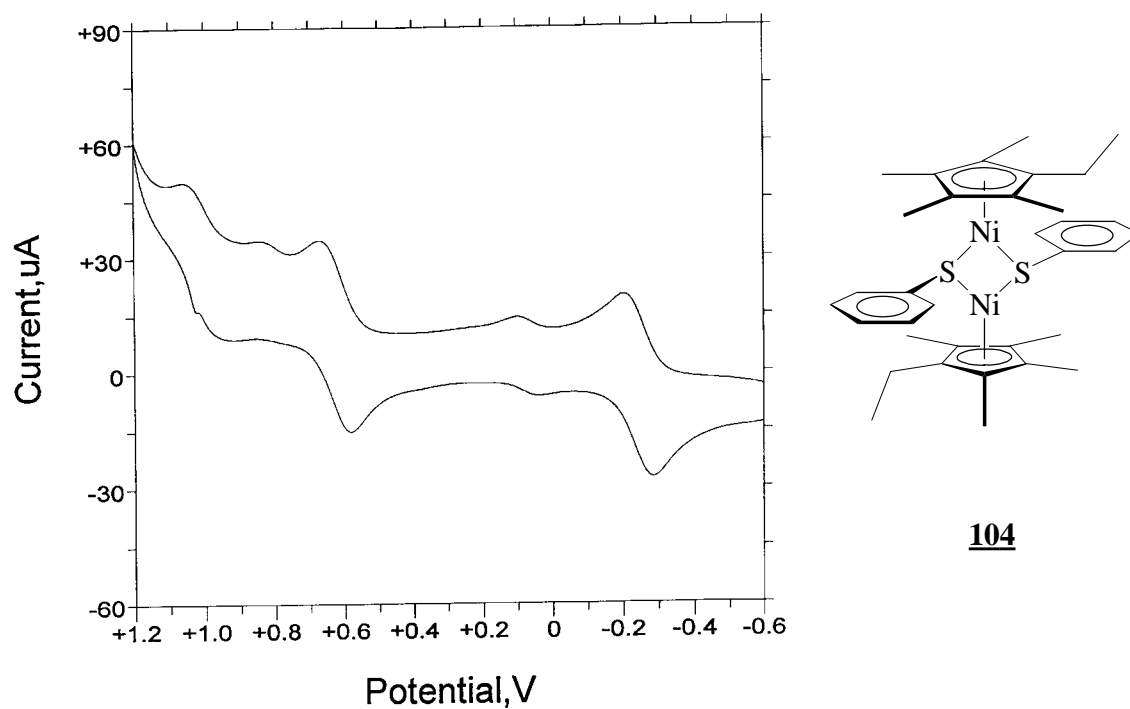


Abb. 52 CV von **104** in CH_2Cl_2 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.1 Vs^{-1} .

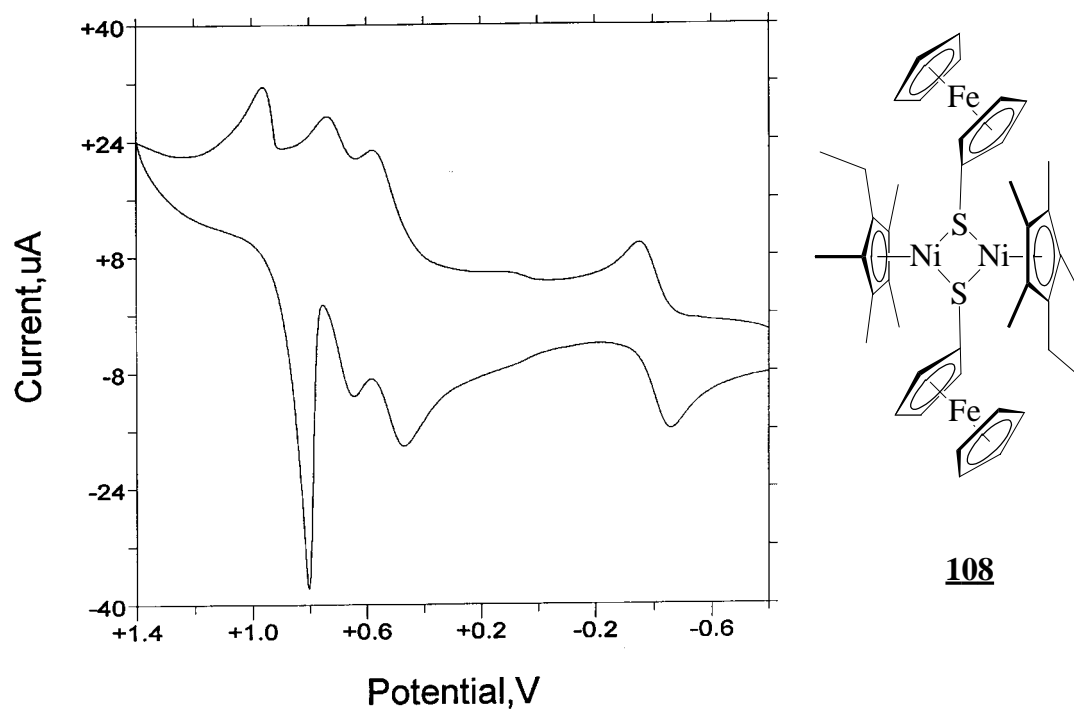


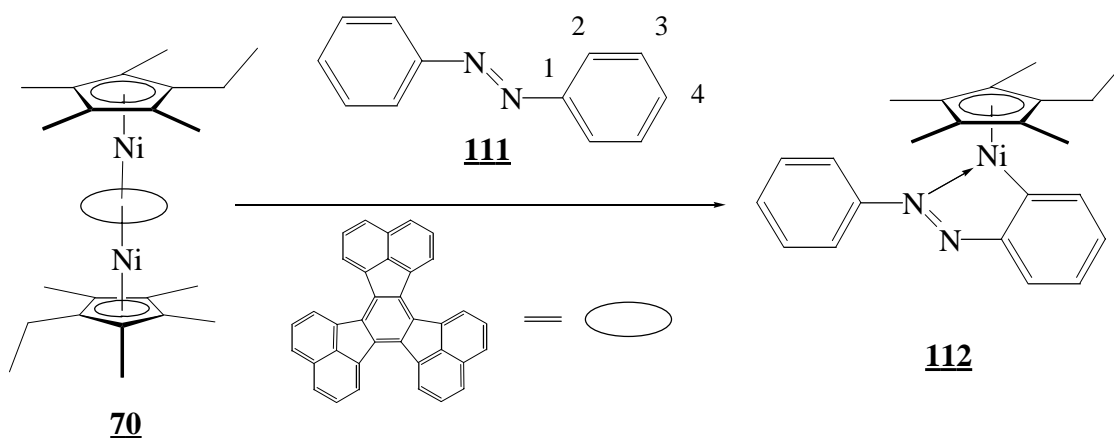
Abb. 53 CV von **108** in CH_2Cl_2 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ (0.2 mol L^{-1}), 0.1 Vs^{-1} .

Oxidationsprozesse ist mit $\Delta E = 0.28$ V deutlich geringer, und somit lässt sich das $\text{Ni}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Fc}^+$ Triktion nach ROBIN und DAY in Klasse II ($K_{\text{com}} = 2.0 \times 10^{13}$) einordnen. Der vergleichbare K_{com} -Wert für das Diferrocenyldiselenidkation **50**²⁺ beträgt 1.6×10^{13} .

Die numerischen Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der Dinickelkomplexe befinden sich in tabellarischer Form im Anhang auf S. 136.

2.3.4 Orthometallierung von Azobenzol **111**

Die außergewöhnliche Reaktivität des Nickeltripeldeckers **70** wird auch in seiner Reaktion gegenüber Azobenzol **111** sichtbar. Durch Übertragung eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmentes unterliegt das Azobenzol **111** einer Orthometallierungsreaktion. Im Gegensatz zu bekannten Orthometallierungsreaktionen mit Reaktanden, die späte Übergangsmetalle enthalten und die diesen Reaktionstyp erst bei deutlich höheren Temperaturen zeigen, geschieht dies in Gl. 34 bereits unter sehr milden Bedingungen.^[91]



Gl. 34

Das ¹H-NMR Spektrum zeigt die Protonen eines $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmentes, welches unsymmetrisch in einer σ -Koordination an Azobenzol gebunden ist. Auf der Grundlage zweidimensionaler NMR-Techniken lassen sich alle Protonen und ¹³C-Signale zuordnen. In der Literatur sind einige orthometallierte Komplexe bekannt, bei denen die Protonen- oder Kohlenstoffresonanzen des metallierten Zentrums zu tiefem Feld verschoben sind. Im Falle von **112** wird C2 (181.9 ppm) verglichen mit dem ortho-C von Azobenzol (C2 = 122.7 ppm) um 60 ppm nach tiefem Feld verschoben. Die benachbarten C-Atome erfahren eine Verschiebung um 10 ppm in dieselbe Richtung.

Das an den Stickstoff gebundene C-Atom (C1) wird von 152.5 ppm nach 163.1 ppm und C3 von 128.8 ppm nach 138.5 ppm verschoben. Die Protonen des nicht metallierten Phenylrings werden hingegen nur geringfügig beeinflusst. Ein Vergleich der NMR Spektren von **112** und dem Ruthenium analogen Komplex **113** ^[92] zeigt, daß insbesondere die ¹³C-Resonanzen für komplexiertes Azobenzol typisch sind.

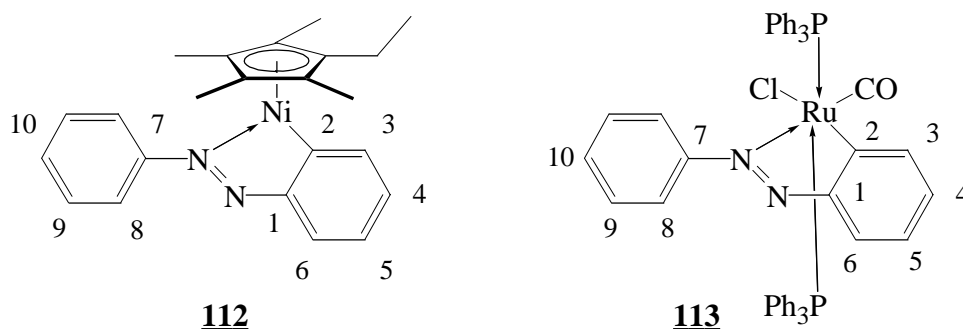


Tabelle 2 Einfluss der Orthometallierung auf die ¹³C-Verschiebung δ [ppm]

	Azobenzol 111 ^a	112 ^b	113 ^a
C-1	152.5	163.1	160.8
C-2	122.7	181.9	188.9
C-3	128.8	138.5	140.1
C-4	130.7	123.2	131.8
C-5		123.8	126.8
C-6		127.6	125.1
C-7		157.4	153.5
C-8		123.0	121.0
C-9		128.8	127.9
C-10		127.5	130.5

a) CDCl₃ b) CD₂Cl₂

Zwar konnte die Kristallstruktur von **112** aufgrund einer starken Fehlordnung der Ringkohlenstoffatome des C₅Me₄Et-Liganden nicht vollständig verfeinert werden, doch bestätigt diese die NMR-Informationen in Bezug auf die Koordination des [(η^5 -C₅Me₄Et)Ni]-Fragmentes an Azobenzol vollkommen.

DUBECK berichtete bereits 1963 über die erstaunliche Stabilität der zu **112** Cp-analogen Verbindung [(η^5 -Cp)Ni(η^2 -C,N-o-C₆H₄NNC₆H₅)] **114**.^[93] So ist Komplex **112**, den man auch als ein Metalla-benzopyrazol bezeichnen kann, luftstabil und löst sich in fast allen gängigen Lösungsmitteln mit einer tiefblauen Farbe. Dabei liegt das Absorptionsmaximum mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 6317 bei 609 nm. Die charakteristischen Banden für den Azobenzolteil sind im Vergleich zu freiem

Azobenzol zu größeren Wellenlängen verschoben. Derselbe Effekt ist bei den entsprechenden Komplexen $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\eta^2\text{-C},N\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)]$ **114** ^[93] und $[\{(\eta^2\text{-C},N\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)\text{PtCl}\}_2]$ ^[94] zu beobachten. Verschiedene alkylsubstituierte *o*-Hydroxyazobenzole zeigen einen ähnlichen bathochromen Shift, der sich in einer Farbvertiefung nach blau-violett bemerkbar macht. Dieser Effekt wird auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der *o*-OH-Gruppe und einem Stickstoffatom der Azobrücke, die eine Hydroxyazo/ketohydrason Tautomerie bedingt, zurückgeführt. Für dieses Verhalten wurde der Name *interne Halochromie* geprägt. ^[95]

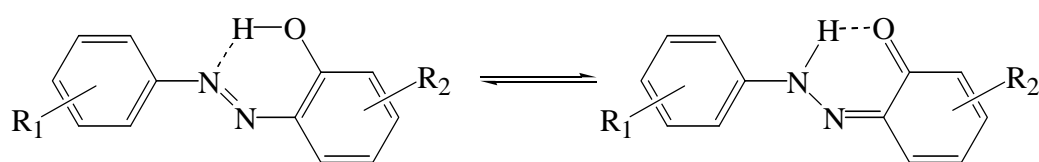


Abb. 54 Hydroxyazo/ketohydrason Tautomerie

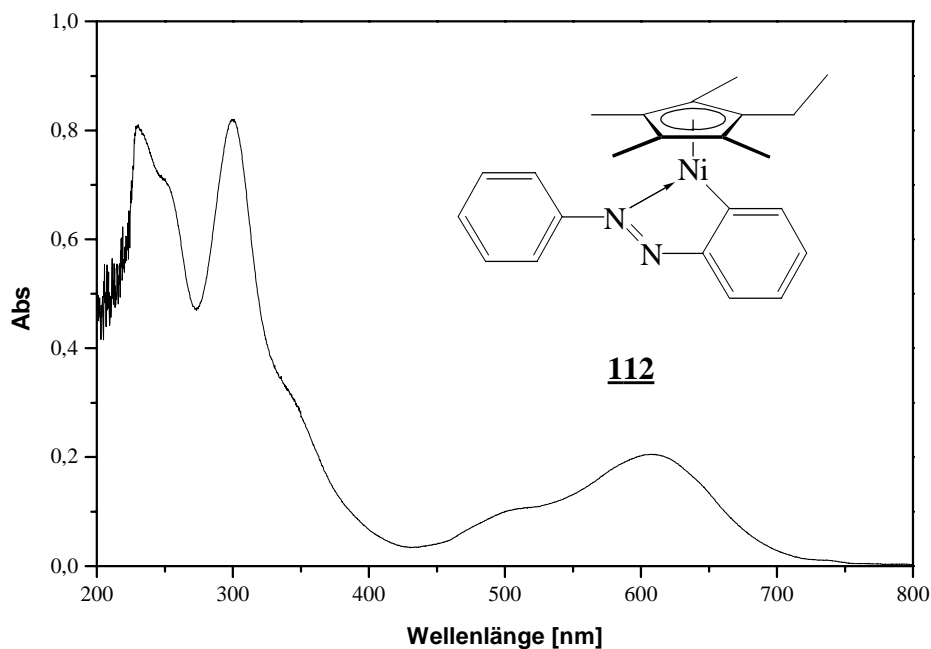
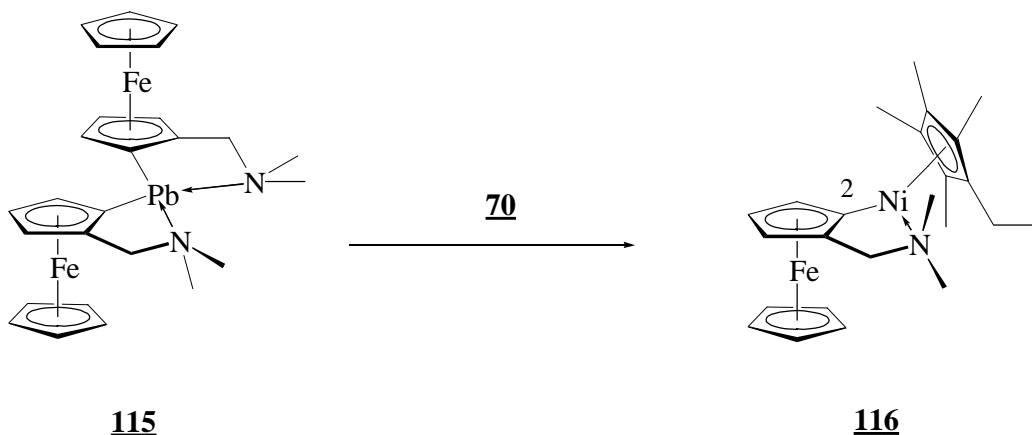


Abb. 55 UV/Vis von **112** in CH_2Cl_2 ($3,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

2.3.5 Transmetallierung von Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]blei **115**

In unserer Arbeitsgruppe besteht seit einiger Zeit Interesse an der Darstellung von Übergangsmetallkomplexen, die Stannylen Fragmente :MR_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) in ihrer Ligandsphäre besitzen.^[96] Aus diesem Grund wurde die Reaktion des Nickel-tripeldeckers **70** mit dem Plumbylen **115**^[97], das intramolekular über zwei Stickstoffatome stabilisiert wird, studiert. Die schonende Generierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmenten aus **70** könnte die Komplexbildung des N-Donor stabilisierten Plumbylens **115** und in der Folge die Darstellung von neuartigen Nickel-Plumbylen Komplexen ermöglichen.

Nach Zugabe von festem **70** zu einer gelben Suspension von **115** in Diethylether bei -78° färbt sich die Lösung innerhalb kürzester Zeit violett. Die bislang bekannten Nickel- und Cobalt-Komplexe von Stannylenen und Plumbylenen verfügen ohne Ausnahme über diese Farbe. Gleichzeitig fällt Decacyclen **28** aus. Beim Aufwärmen der Reaktionslösung wechselt die Farbe der Lösung von violett nach rot. Aus der roten Lösung können Kristalle von **116** erhalten werden. Da Lösungen der entsprechenden Sn(II)-Co bzw. Sn(II)-Fe Komplexe ebenfalls eine violette Farbe besitzen, ist davon auszugehen, daß zu Beginn der Reaktion tatsächlich eine Pb(II)-Ni Spezies gebildet wird. Offensichtlich sind die N-Donoren zwar in der Lage, das Pb(II) -Zentrum im Plumbylen **115**, in der Folge jedoch nicht mehr das Pb(II)-Ni Intermediat zu stabilisieren. So kommt es im Gegensatz zu den Sn(II)-Co(Fe) Komplexen, die auch bei Raumtemperatur stabil sind, zur Zersetzung des Pb(II)-Ni Intermediats unter Eliminierung von metallischem Blei und Cyclometallierung des freigesetzten prochiralen *N,N*-Dimethylaminomethylferrocens.



Das Auftreten von diastereotopen Protonen im ^1H -NMR Spektrum charakterisiert das Produkt als chiralen Komplex **116**, der als Racemat entsteht. So sind für die beiden Methylgruppen am Stickstoff zwei getrennte Signale zu erkennen. Des weiteren kann ein AB Spinsystem mit einer typischen geminalen Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{H,H}} = 14 \text{ Hz}$ der Methylenbrücke zugeordnet werden. Entsprechend den orthometallierten Azobenzolen **112** bzw. **113** wird das metallierte Kohlenstoffatom C2 ($\delta = 92.4 \text{ ppm}$) um 23 ppm gegenüber der unkomplexierten Ferroceneinheit ($\delta = 69.1 \text{ ppm}$) zu tiefem Feld verschoben. Die NMR Daten stimmen mit den Daten des Co(III)-Komplexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{PMe}_3)\}^+\text{PF}_6^-]$ überein.^[98]

2.3.5.1 Kristallstruktur von **116**

Eine Kristallstrukturanalyse von **116** bestätigt die mit Hilfe der NMR Experimente getroffene Strukturvorhersage. Die Molekülstruktur von **116** ist in Abb. 56 dargestellt. So wird das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragment sowohl von einem *o*-Kohlenstoffatom als auch von einem Stickstoffatom des dimethylaminomethylsubstituierten Cp-Rings koordiniert. Dadurch ergibt sich insgesamt für das Nickel eine trigonal planare Koordination. Somit steht der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})]$ -Ligand nahezu senkrecht zum Metallacyclus und zur Ferroceneinheit. Das chelatisierte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragment übt keinen Einfluß auf die Bindungssituation der Ferroceneinheit aus, was in gleichen Abständen des Eisenzentrums zu den beiden Cp-Ringen zum Ausdruck kommt. Der Ni- $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})$ Abstand von 1.74 Å ist vergleichbar mit dem Abstand im Nickeltripeldecker **70** (1.73 Å). Der fünfgliedrige Nickelmetallacyclus ist leicht gefaltet. Die Abwinkelung der Ni-N-C22-Ebene gegenüber der Ni-C10-C9-C22-Ebene beträgt 11.5°, so daß die Dimethylaminogruppe um 0.19 Å von der Ebene abweicht.

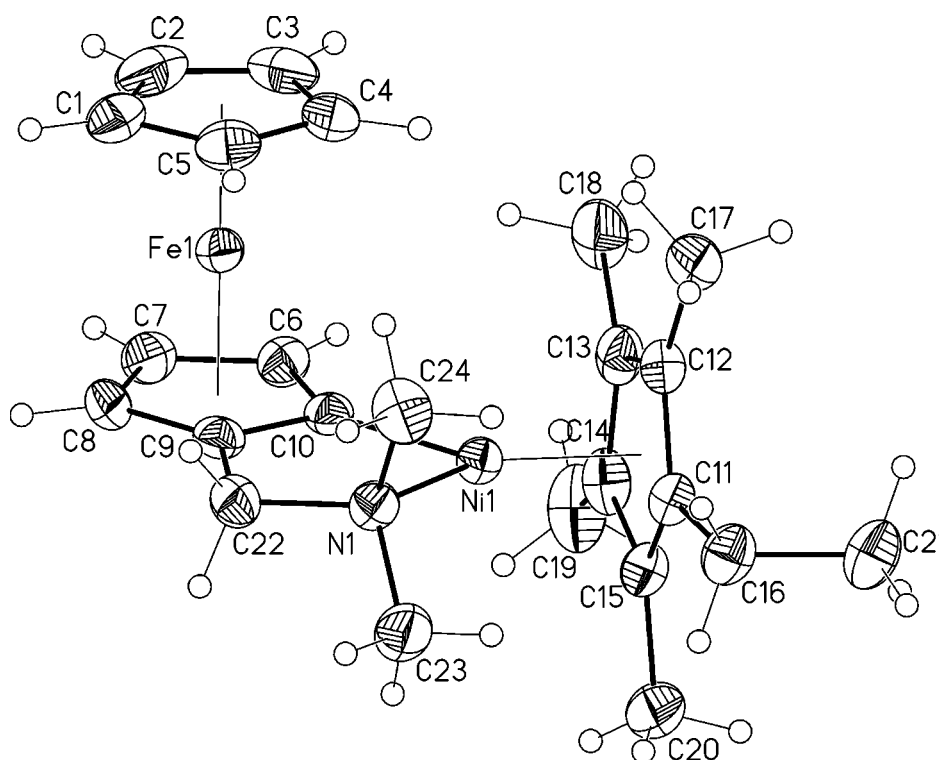
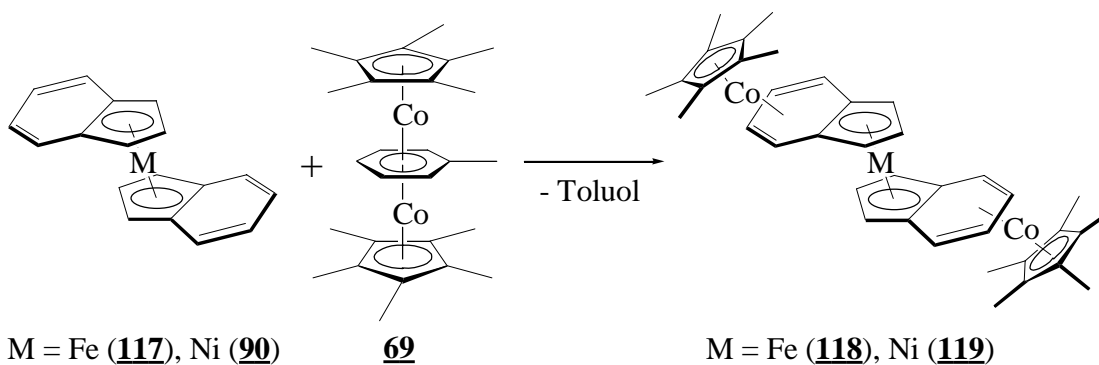


Abb. 56 Molekülstruktur von **116** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni(1)-C(10) 1.881(3), Ni(1)-N(1) 2.001(2), Ni(1)-C(13) 2.106(3), Fe(1)-C(1) 2.051(3), Fe(1)-C(9) 2.044(2), N(1)-C(22) 1.513(3), C(9)-C(10) 1.428(4), C(9)-C(22) 1.494(4), N(1)-Ni(1)-C(10) 86.99(10), Ni(1)-N(1)-C(22) 111.13(15), C(23)-N(1)-C(24) 108.2(2), C(10)-C(9)-C(22) 118.1(2), Ni(1)-C(10)-C(9) 113.51(18), N(1)-C(22)-C(9) 108.9(2).

2.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}$ **118**

Auf dem Weg zu heterobimetallischen Komplexen, die ein interessantes Elektronentransfer-Verhalten erwarten lassen, verfügt der Cobalttripeldecker $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}$ **69** über ein hohes Potential. Umsetzungen von **69** mit geeigneten organometallischen Edukten wie z.B. Bis(indenyl)komplexen des Eisens **117** ^[99] und Nickels **90** ^[100], die über freie η^4 -Koordinationsstellen verfügen, können zu entsprechenden Tetradeckern **118** (Fe) bzw. **119** (Ni) führen, die das Studium des intramolekularen Elektronentransfers zwischen zwei Metallzentren entlang eines π -Perimeters erlauben.



Gl. 36

Die Reaktion von **69** mit Bis(indenyl)eisen **117** in Diethylether führt innerhalb von zwei Tagen zu einer rotbraunen Lösung, aus der sich quaderförmige Kristalle von **118** gewinnen lassen. Ein ^1H -NMR Spektrum von **118** zeigt neben einem scharfen Signal für den $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Liganden ein AB_2 - und ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Verschiebungen von 6.01 und 2.14 ppm für das gestrichene System sind bei einer η^4 -butadienartigen Koordination von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragmenten charakteristisch (s.Kap. 2.2.3, S.48). Während das Triplett des AB_2 -Spinsystems ($\delta = 3.71$ ppm) nur einen geringen Hochfeldshift erfährt, ist das zugehörige Dublett ($\delta = 3.43$) um 1 ppm im Vergleich zu unkomplexiertem Bis(indenyl)eisen **117** ($\delta = 4.47$) verschoben. Zusammen mit dem Moleküllenpeak für **118**, der im Massenspektrum das Basissignal repräsentiert, läßt die NMR Analyse keinen Zweifel an der Existenz des Tetradeckers **118** zu. Im Gegensatz zu dem von RYBINSKAYA hergestellten Tetradecker $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\}\text{Ru-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7\}\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}(\text{PF}_6)_2]$ ^[101], handelt es sich bei **118** um einen neutralen heterobimetallischen Tetradecker.

Eine entsprechende Umsetzung des Bis(indenyl)nickels **90** mit dem Cobalttripeldecker **69** führte nicht zum gewünschten Ziel. Zwar ändert sich die Farbe der Reaktionslösung nach violett, was auf ein mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragmenten komplexiertes Bis(indenyl)nickel Molekül **119** hindeutet, doch selbst bei -78° kommt es nach einiger Zeit zur Zersetzung der Reaktionslösung. Eine Isolierung des Tetradeckers **119** gelingt nicht.

Eine Reaktion von Bis(indenyl)eisen **117** mit dem Cobalt-bis(ethylen)komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** führt im Gegensatz zur Umsetzung mit **69** nicht zur Darstellung eines Tetradeckers. Das isolierte Produkt besteht nach ^1H -NMR Analyse aus unkomplexiertem **117**. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Überlegenheit des Cobalttripeldeckers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}$ **69** gegenüber dem JONAS-Reagenz **5** in solchen Ligandenaustausch Experimenten.

2.4.1.1 Kristallstruktur des Tetradeckers **118**

Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt die NMR-Experimente. Die Molekülstruktur von **118** im Kristall ist in Abb. 57 dargestellt. Die Struktur enthält zwei verschiedene Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die sich in ihren Bindungsabständen nicht wesentlich unterscheiden. Die zentrale Bis(indenyl)eisen-einheit nimmt entsprechend dem permethylierten Vertreter $[(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)_2\text{Fe}]$ **120** ^[75] eine verdeckte Konformation ein, in der die komplexierten Benzoleinheiten durch eine *anti*-Anordnung möglichst weit voneinander entfernt sind. Unsubstituiertes Bis(indenyl)eisen $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}]$ **117** kristallisiert ebenfalls in einer verdeckten Konformation. Hier sind die beiden Benzoleinheiten jedoch zueinander *syn* angeordnet. Die Fe-C Abstände in **118** sind mit 2.018-2.096 Å vergleichbar zu $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}]$ **117** (2.034-2.103 Å) und $[(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)_2\text{Fe}]$ **120** (2.058-2.098 Å). Die Bindungssituation des Eisens wird also durch Koordination zweier $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragmente nicht beeinflusst. Auf Grund der typischen η^4 -butadienartigen Koordination der beiden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]$ -Fragmente sind die Benzoleinheiten in **118** um 31.7° , 32.0° , 33.1° und 33.3° abgewinkelt. Die entsprechenden Faltungswinkel betragen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72** 28.0° und in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}$ **84** 28.1° . Des weiteren findet man kurze Co-C Abstände zu den inneren C-Atomen der Butadieneinheit (1.981 Å und 1.977 Å) und etwas längere zu den Terminalen (2.086 Å und 2.097 Å). Die inneren C-C

Abstände z.B. C(2)-C(3) 1.410 Å sind kürzer als die Äußeren C(1)-C(2) 1.435 Å bzw. C(3)-C(4) 1.438 Å.

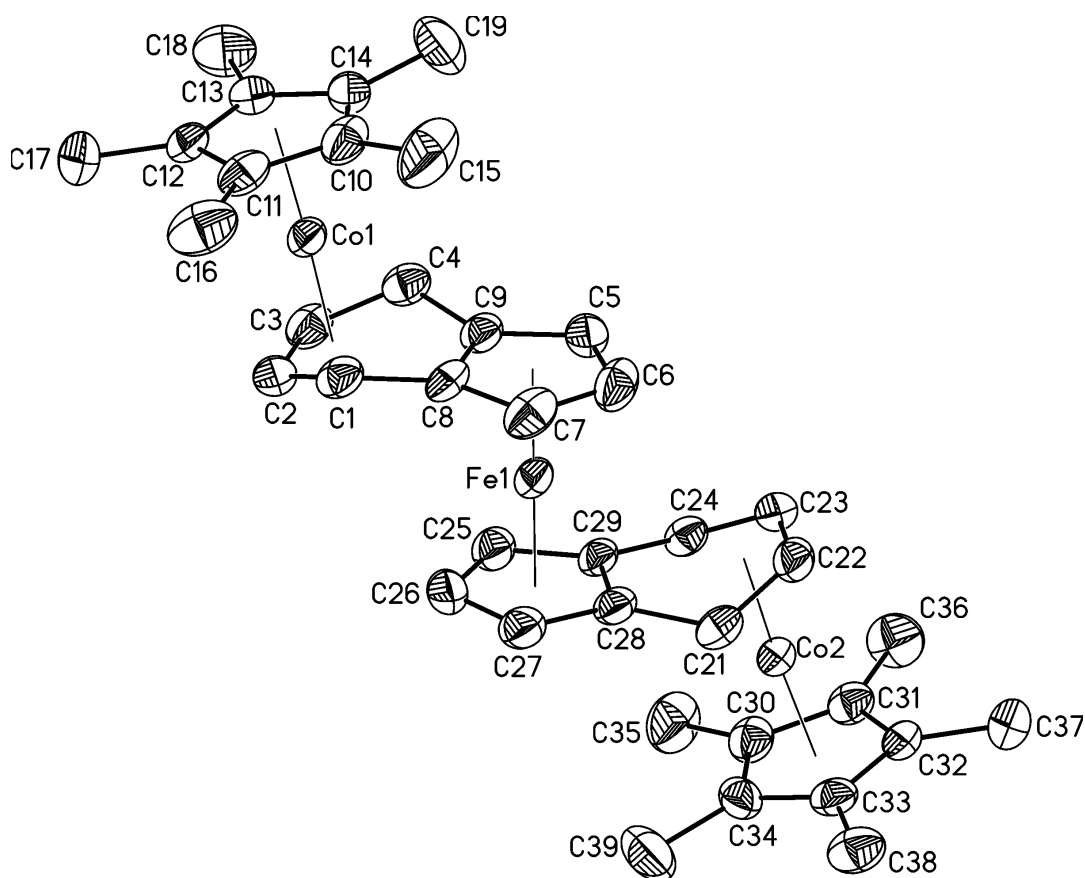


Abb. 57 Molekülstruktur von **118** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co(1)-C(1) 2.086(3), Co(1)-C(2) 1.981(3), Co(1)-C(3) 1.977(3), Co(1)-C(4) 2.097(3), Co(2)-C(21) 2.097(3), Co(2)-C(22) 1.985(3), Co(2)-C(23) 1.983(3), Co(2)-C(24) 2.090(3), Fe(1)-C(5) 2.066(3), Fe(1)-C(27) 2.062(2), C(1)-C(2) 1.435(4), C(2)-C(3) 1.410(4), C(3)-C(4) 1.438(4), C(21)-C(22) 1.438(4), C(22)-C(23) 1.411(4), C(23)-C(24) 1.431(4), C(2)-C(1)-C(8) 119.3(3), C(3)-C(4)-C(9) 119.9(3).

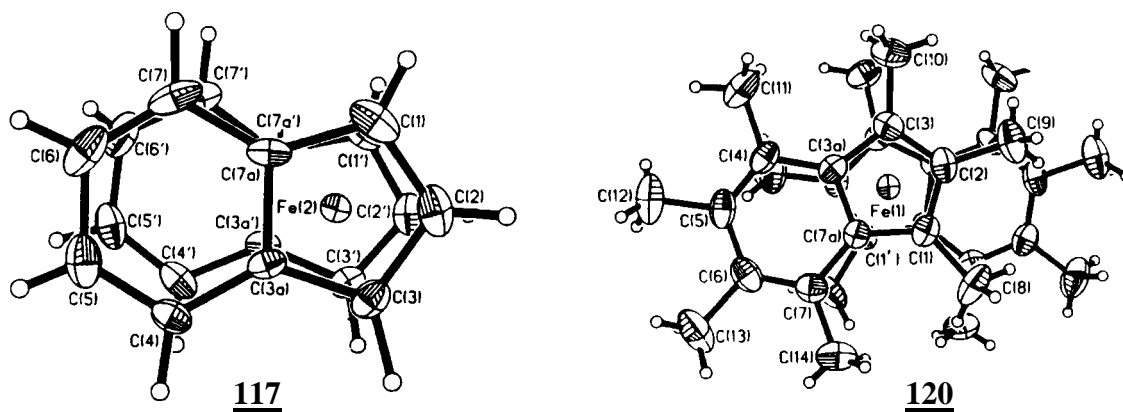
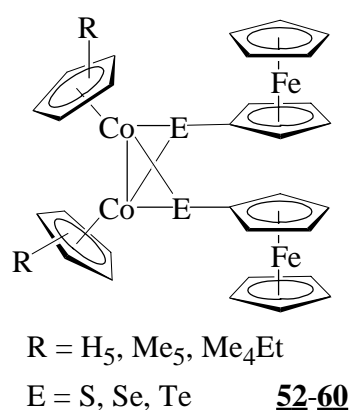
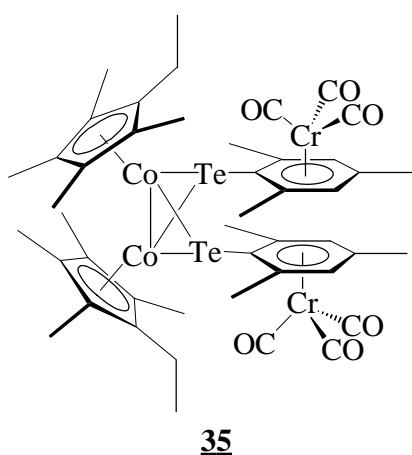


Abb. 58 Molekülstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}]$ **117** und $[(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)_2\text{Fe}]$ **120** im Kristall.

3 Zusammenfassung

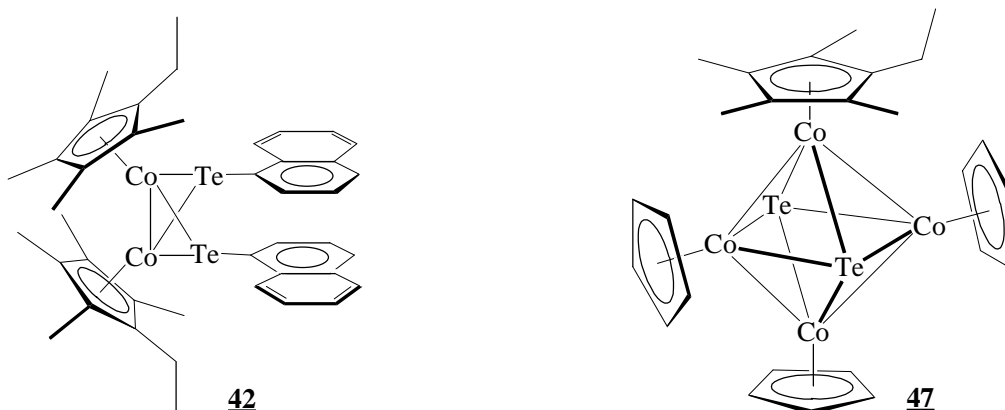
Die Ziele der vorliegenden Arbeit bestanden in der Darstellung von Organometallkomplexen, die mindestens zwei Übergangsmetalle enthalten. Diese Metallzentren sollten durch ein schmetterlingsförmiges Dicobaltchalkogengerüst oder durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) überbrückt werden. Durch elektrochemische Untersuchungen in Kooperation mit Prof. P. Zanello, Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena, sollten Aussagen zur Elektronentransferaktivität dieser Organometallkomplexe getroffen werden.

Durch Reaktion der Cobaltbis(ethylen)komplexe $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** mit den Dichalkogeniden Mes_2Te_2 **15**, $\text{Napht}_2\text{Te}_2$ **43**, $[(\eta^6\text{-Mes})(\text{CO})_3\text{Cr}]_2\text{Te}_2$ **36**, $[(\eta^6\text{-Mes})(\text{CO})_3\text{Cr}]_2\text{Se}_2$ **38**, Fc_2S_2 **49**, Fc_2Se_2 **50** und Fc_2Te_2 **51** gelingt die Darstellung zahlreicher Dicobaltkomplexe mit schmetterlingsartiger Struktur (**35** und **52-60**) und mehreren redoxaktiven Zentren.



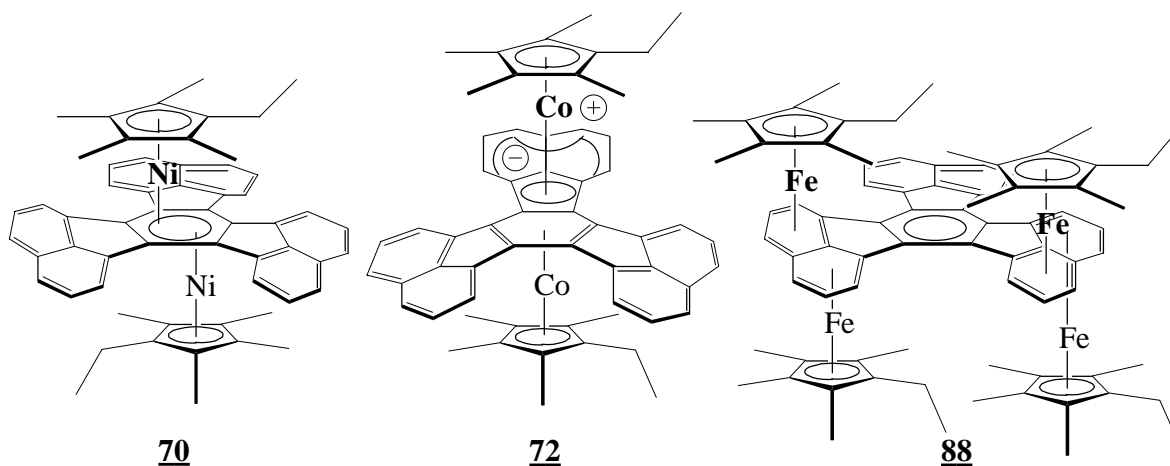
Cyclovoltammetrische Untersuchungen an den ferrocenylsubstituierten Komplexen **52-60** zeigen, daß die Cobaltzentren auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala stark miteinander koppeln, während zwischen den Eisenzentren keine elektronische Kommunikation besteht. Im Vergleich zu dem mesityl- **32** bzw.

naphthylsubstituierten Komplexen **42** wirkt sich der Ferrocenrest stabilisierend auf das Redoxverhalten dieser schmetterlingsförmigen Dicobaltkomplexe aus.

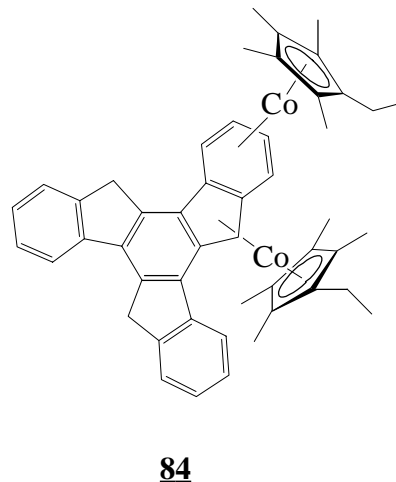
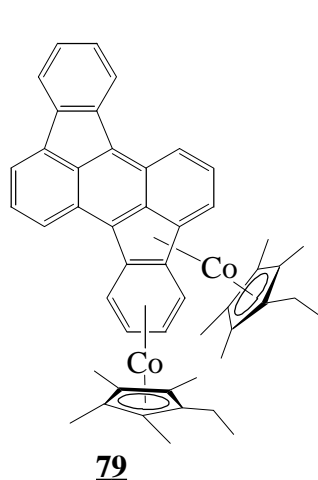


In Analogie zum Mesityl-Komplex **32** können diese Dicobaltkomplexe nicht durch reaktive Metallfragmente aufgestockt werden. Die Entstehung des Co_4Te_2 -Clusters **47**, der in einer unerwarteten Reaktion aus **42** und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** entsteht, erinnert an den Prozeß der Hydrodesulfurierung. Sie ist ein illustratives Beispiel für die hohe Reaktivität von $[\text{CpCo}]$ -Fragmenten in metallorganischen Synthesen.

Durch Reduktion der großflächigen PAHs, Perylen **18**, Coronen **25**, Dicoronen **26**, Quaterylen **27**, Decacyclen **28**, Rubicen **29**, Acenaphto[1,2-*j*]fluoranthen **30** und Truxen **31**, die in Bezug auf ihr Koordinationsverhalten an Übergangsmetalle noch wenig erschlossen sind, und Umsetzung der gebildeten PAH-Anionen mit geeigneten Halbsandwichkomplexen konnten erstmals die Eisen-, Cobalt- und Nickel-Tripeldeckerkomplexe **70**, **72** und **88** synthetisiert werden.

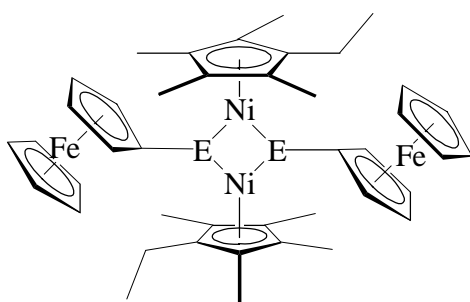


Dabei stellt **70** den Prototyp eines neutralen Nickeltripeldeckerkomplexes mit Arenmitteldeck dar. Seine einfache Herstellung und außergewöhnliche Reaktivität machen ihn zu einem idealen Reagenz zur Übertragung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ni}]$ -Fragmenten.

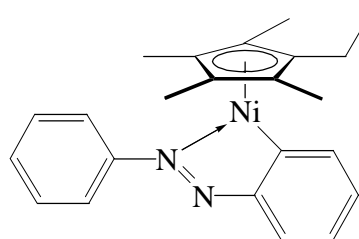


Der Tripeldeckerkomplex **72** besitzt eine ungewöhnliche Koordinationsform, die auch in den Tripeldeckern **79** und **84** verwirklicht wird. Allen Tripeldeckerkomplexen des Cobalts ist die gleichzeitige η^4 - und η^5 -Koordination von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]$ -Fragmenten in benachbarten Fünf- und Sechsringen des jeweiligen π -Perimeters gemeinsam.

Um das Potential des Nickeltripeldeckerkomplexes **70** im Hinblick auf seine Übertragung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmenten näher zu studieren, wurde **70** bei Raumtemperatur mit diversen Dichalkogeniden (**15**, **43**, **49-51**, **102** und **103**) umgesetzt. Diese Experimente führten zu den entsprechenden Dinickelkomplexen **104-110** und zeigen, daß **70** als wertvolle Quelle für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]$ -Fragmente genutzt werden kann.



E = S (**108**), Se (**109**), Te (**110**)

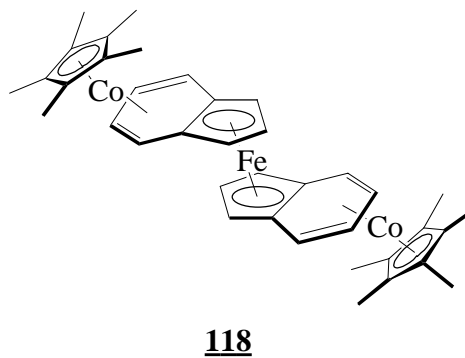
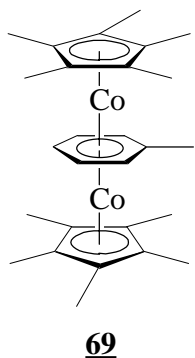


112

Im Gegensatz zu den Dicobaltkomplexen **52-60** besteht zwischen den Ferroceneinheiten der entsprechenden Dinickelkomplexe **108-110** eine elektronische Kommunikation. Dies konnte durch eingehende elektrochemische Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Prof. P. Zanello gezeigt werden.

Mit Hilfe des Nickeltripeldeckerkomplexes **70** gelingt die Orthometallierung geeigneter Substrate (z.B. Azobenzol **111**), die einen direkten Zugang zu Metallacyclen des Typs **112** erlaubt.

Der Cobalttripeldeckerkomplex **69** eignet sich zum Aufstocken organometallischer Edukte und ist in dieser Funktion dem Cobaltbis(ethylen)komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** überlegen. So konnte durch Reaktion von **69** mit Bis(indenyl)eisen **117** ein neutraler heterobimetallischer Tetradecker **118** synthetisiert werden, der interessante Elektronentransfereigenschaften aufweisen sollte.



Das Potential der Tripeldeckerkomplexe **69** und **70**, die schonende Generierung von Übergangsmetall-Ligand-Fragmenten im Hinblick auf deren Reaktion mit geeigneten organometallischen Edukten, macht diese ungewöhnlichen Mehrkernmetallverbindungen zu wertvollen Komplexverbindungen der Organocobalt- und Nickelchemie.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen sind bis auf wenige Ausnahmen luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Stickstoff (> 99 %, zentrale Stickstoffversorgung der Universität GH-Essen) in der Schlenk-Technik durchgeführt.

Die für die Experimente verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen in Mengen bis zu 2 L wie folgt gereinigt:

Acetonitril	Destillation von P ₂ O ₅ , Aufbewahrung über Molsieb 4 Å
Diethylether	Trocknung über KOH, Destillation über Na/Benzophenon
Pentan	Trocknung über Na, Destillation von LiAlH ₄
Tetrahydrofuran	Trocknung über KOH, Destillation über Na/Benzophenon
Toluol	Destillation über Na/Benzophenon

Die Aufbewahrung aller Lösungsmittel erfolgte unter Stickstoff. Deuterierte Lösungsmittel ([D₆]-Benzol, [D₈]-Toluol, [D₁₀]-Xylol, [D₈]-THF) sind einige Tage über Kalium gerührt und anschließend vom Trockenmittel abkondensiert worden. CD₂Cl₂ wurde einmal umkondensiert und CDCl₃ ohne weitere Reinigung benutzt.

Chromatographiematerialien (Aluminiumoxid, silanisiertes Kieselgel/0.063-0.200 mm, Kieselgel/0.040-0.063 mm; alle Fa. Merck) wurden bei 200°C/10⁻² bar getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

Nach Literaturvorschriften bzw. in Anlehnung daran sind dargestellt worden:

Pentamethylcyclopentadien ^[102], Tetramethylethylcyclopentadien ^[103], 1,3,5-Tri-*tert*.-butylcyclopentadien ^[104], Dicoronon **26**^[45], Quaternarylen **27**^[46], Acenaphtho[1,2-*j*]fluoranthren **30**^[66], Truxen **31**^[67], Mes₂Se₂ **103**^[105], Mes₂Te₂ **15**^[105], Napht₂Te₂ **43**^[105], Fc₂S₂ **49**^[106], Fc₂Se₂ **50**^[107], Fc₂Te₂ **51**^[107], [(η⁵-C₅Me₅)Ni(η²-acac)] **19**^[68], [(η⁵-

$\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtNi}(\eta^2\text{-acac})$] **121**^[68], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **122**^[68], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74**^[68], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86**^[72], $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**^[111], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12**^[108], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24**^[109], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **44**^[15], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{Br}_2]$ **123**^[110], $[(\eta^5\text{-Cp}^R)_2\text{Co}_2\text{Cl}_2]$ (R = 1,2,4-tri-*tert*-butyl) **99**^[83], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ **98**^[82], $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ ^[111], Bis(indenyl)eisen **117**^[99], Bis(indenyl)nickel **90**^[100], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}$ **69**^[56].

Die Verbindung Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]blei **115** wurde mir durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Jacob, Inst. f. Anorg. Chem. der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Rubicen **29** durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Langhals, Inst. f. Org. Chem. der Universität München und Diphenyldisulfid Ph_2S_2 **102** durch Herrn Dipl. Chem. M. Schewell, Inst. f. pharm. Chem. der Philipps-Universität Marburg zur Verfügung gestellt.

Alle übrigen Edukte waren käuflich erhältlich und wurden, soweit nötig, vor Verwendung nochmals getrocknet. Decacyclen **28** wurde bei 340°C/10⁻² bar sublimiert.

4.2 Instrumentelle Analytik

¹H-NMR/ ¹³C-NMR:

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem BRUKER AMX-300 (300.1/75.5 MHz) bzw. AMX-500 (500.1/125.7 MHz). Die chemischen Verschiebungen δ (ppm) sind gegen TMS angegeben, wobei die Restprotonensignale bzw. die ¹³C-Signale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels als interner Standard dienten. Die angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf eine Meßtemperatur von 27°C, wenn nicht anders angegeben. Die Auswertung der NMR-Daten erfolgte nach den Regeln für Spektren erster Ordnung. Spinsysteme höherer Ordnung wurden als m bezeichnet, sofern keine genaue Analyse möglich war. Die ³J-Kopplungskonstanten der Ethylgruppe des (C₅Me₄Et)-Liganden werden auf Grund der Karplus-Beziehung nicht angegeben. Zur Präparation der NMR-Proben wurde die Substanz in mit NS-14.5-Schliffhülse versehene NMR-Rohre eingefüllt und das deuterierte Lösungsmittel auf die Probe kondensiert. Anschließend ist die Probe unter Vakuum abgeschmolzen worden.

Bei Reduktionsversuchen wurde vor dem Aufkondensieren im oberen Teil des Röhrchens ein Kaliumspiegel erzeugt. Durch Umdrehen des Röhrchens konnte die Lösung der Substanz mit dem Kaliumspiegel in Berührung gebracht werden.

^{125}Te -NMR:

Die Aufnahme der ^{125}Te -NMR-Spektren erfolgte durch Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Inst. f. Anorg. Chem. II der Universität Bayreuth, an einem BRUKER AMX-500 (157.8 MHz). Die chemischen Verschiebungen δ (ppm) beziehen sich auf TeMe_2 als externer Standard.

MS:

Die Aufnahme der MS-Spektren erfolgte am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr an einem Finnigan MAT-311 A, MAT-95 oder MAT-8200. Durch fraktionierte Verdampfung bei 70 eV Ionisationsenergie (Elektronenstoßionisation) werden Spektrenserien erstellt, die das Verdampfungsverhalten und die Homogenität der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufzeigen.

IR:

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr an einem Nicolet 7109-FT-IR. Die Proben werden als KBr-Presslinge in einem Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ vermessen.

UV/Vis:

Das Spektrum wurde an einem Varian Cary 1E aufgenommen.

Elementaranalyse:

Im Mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität-GH Essen wurden die Elementaranalysen mit dem Gerät Carlo-Erba-Elementaranalyse Modell 1106 durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse:

Die Kristallstrukturanalysen der Verbindungen 32, 42, 60, 62, 70, 80, 84, 94, 116 und 118 wurden im Inst. f. Anorg. Chem. der Universität-GH Essen durchgeführt.

Die Verbindungen **36**, **41** und **88** wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr vermessen. Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen **47**, **72**, **86**, **104**, **108**, **109**, **110** und **112** erfolgte im Inst. f. Anorg. Chem. der Universität Göttingen.

Cyclovoltammetrie:

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Zanello, Dipartimento di Chimica, Università di Siena, wurden die cyclovoltametrischen Messungen an folgender Dreielektrodenanordnung durchgeführt ^[112]:

1. Platin, Gold oder Quecksilberelektrode (Meßelektrode)
2. Platin-Spirale (Gegenelektrode)
3. Kalomelelektrode (Bezugselektrode); SCE (saturated calomel electrode)

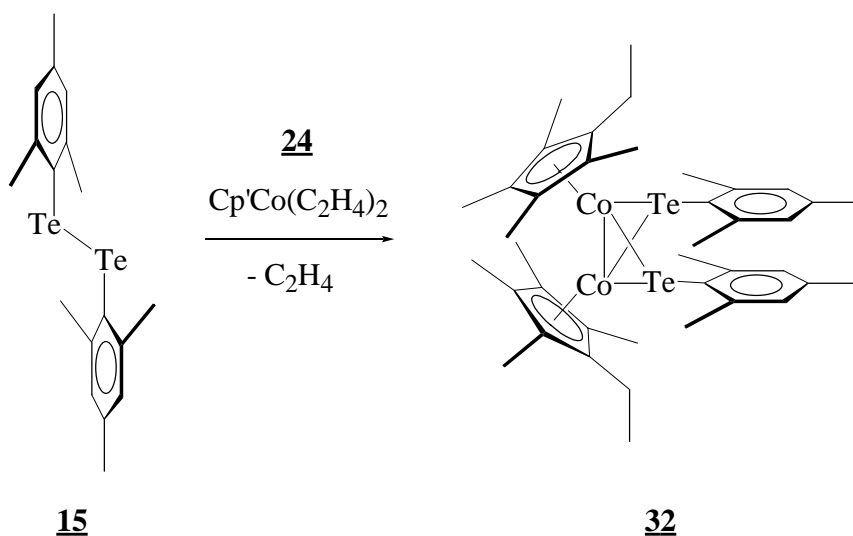
Für die Messungen wurde entweder ein BAS 100A Analysengerät oder ein Multifunktionspotentiostat Model Amel-556 bzw. -552 verwendet. Die Proben wurden in CH₂Cl₂ mit [NBu₄][PF₆] als Leitsalz bei Raumtemperatur untersucht.

ESR:

Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen wurden ebenfalls in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Zanello durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Bruker ER 200-SRDD Spektrometer bei einer Frequenz $\nu = 9.78$ GHz (X-band). Die Arbeitsmikrowellenfrequenz (Bruker Microwave bridge ER 401 MR) wurde mit Hilfe eines XL Microwave Frequency Counter 3120 eingestellt. Das externe Feld H_0 wurde gegen eine Probe Diphenylpicrylhydrazyl (dpph; $g_{\text{dpph}} = 2.0036$) kalibriert. Die Temperatur wurde über ein Bruker ER 4111 VT kontrolliert. Die Proben wurden in einem Quarzrohr in einer Resonanz-Zelle vermessen. ^[112]

4.3 Synthesen

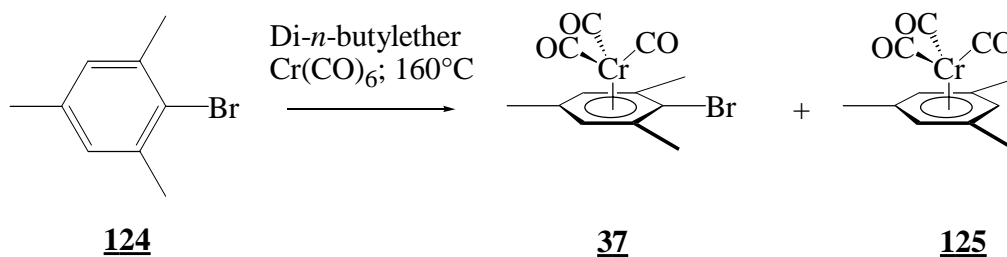
4.3.1 Umsetzung von Dimesitylditellurid **15** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24**



1870 mg (3.8 mmol) Dimesitylditellurid **15** und 2000 mg (~ 1.4 mL, 7.6 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** werden in 100 ml Pentan/Diethylether (1:1) gelöst und 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Die Farbe der Lösung wechselt von braun nach grün. Nach Zusatz von etwas Alox und Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand an Alox chromatographiert. Mit Pentan als Laufmittel wird neben einer geringen Menge an **15** (braune Front) eine grüne Zone eluiert. Aus dieser kristallisieren bei -30°C 2640 mg (2.9 mmol, 76%) **32** in Form grüner metallisch glänzender Rauten.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2(\mu_2\text{-TeMes})_2$ (*Co-Co*) **32**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 50°C): δ (ppm) = 0.86 (t, 6H), 1.74 (s, breit, 24H), 2.10 (s, 6H), 2.16 (q, 4H), 2.40 (s, 12H), 6.72 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = keine Angaben möglich; $^{125}\text{Te-NMR}$ (157.79 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 619.1; MS (EI): m/z (%): 910 (14) [M^+], 791 (14) [M^+ -Mesitylen], 455 (30) [$M^+/2$], 119 (100) [Mesitylen]; $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{Te}_2$ (909.966 g mol $^{-1}$): ber. C 52.80, H 6.20, gef. C 52.14, H 6.52.

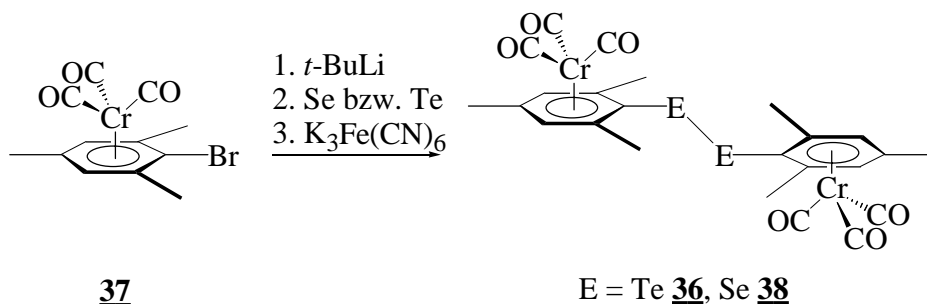
4.3.2 Darstellung von $[(\eta^6\text{-Brommesityl})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ **37**



10 g (50.3 mmol) Brommesitylen **124** und 11 g (50.0 mmol) Chromhexacarbonyl werden in 150 ml Di-*n*-butylether (10% THF) 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 50°C im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der Rückstand wird mit Pentan digeriert, über eine Fritte filtriert und mehrmals mit wenig Pentan gewaschen, um restliches Brommesitylen **19** zu entfernen. Durch Soxhlet-Extraktion des erhaltenen grünen Feststoffes mit Pentan über Nacht, Einengen des Extraktes und Kristallisation bei –30°C, entsteht eine 6:1 Mischung aus **37** und **125** in Form von gelben Kristallen. Diese Mischung wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung der entsprechenden Dichalkogenide verwendet.

37: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.10 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 5.02 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.0, 23.0, 92.2, 108.5, 110.8, 234.0.

4.3.3 Darstellung von $[\text{Bis}(\eta^6\text{-mesityl})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]\text{ditellurid}$ **36** und –diselenid **38**



Zu einer Lösung von 3000 mg (10 mmol) $[(\eta^6\text{-Brommesityl})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]$ **37** in 150 mL THF werden bei –78°C langsam 13 mL (21 mmol) *t*-BuLi (1.6 M/Pentan) getropft. Nach 3h Rühren gibt man 1400 mg (10 mmol) Tellur zu der intensiv gelben Lösung und läßt über Nacht langsam auf RT erwärmen, wobei sich die Lösung tiefrot verfärbt. Die rote Lösung wird über einen Tropftrichter langsam zu einer Lösung aus

5000 mg (10 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 300 mL Wasser gegeben. Nach Extraktion der Lösung mit CH_2Cl_2 , Trocknung der Extrakte über MgSO_4 und Filtration, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Der braunrote Rückstand wird mit Hexan/Benzol (3/1) an Silica chromatographiert. Nach Abkondensieren des Laufmittels erhält man 1500 mg (2 mmol, 40%) **[Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]ditellurid 36** in Form eines dunkelbraunen, übelriechenden Pulvers. Durch Umkristallisation aus Diethylether werden geeignete Kristalle zur Kristallstrukturbestimmung gewonnen.

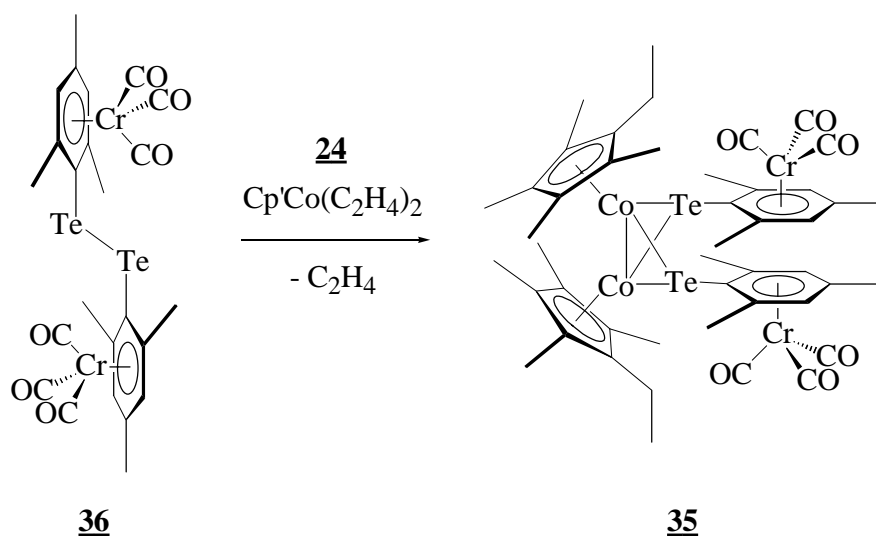
[Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]ditellurid 36: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.19 (s, 6H), 2.34 (s, 12H), 4.97 (s, 4H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.4, 29.3, 91.7, 110.9, 117.3, 128.3, 232.8; MS (EI): m/z (%): 766 (5) [M^+], 119 (57) [Mesitylen], 52 (100) [^{52}Cr]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3086, 3032, 2986, 2921, 1950, 1896, 1877, 1532, 1477, 1448, 1382, 1034, 682, 666, 626 cm^{-1} ; $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Te}_2$ (765.628 g mol^{-1}): ber. C 37.65, H 2.90; gef. C 38.74, H 3.39.

[Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]diselenid 38

Die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung des Ditellurids 36. Im Gegensatz zu diesem werden bei der chromatographischen Reinigung mit Hexan/Benzol (3/1) nur geringe Mengen an nicht umgesetzten Edukt eluiert, während das Produkt als rote Zone auf der Säule verbleibt und erst mit reinem Benzol eluiert wird. Abkondensieren des Laufmittels ergibt 1400 mg (2.1 mmol, 42%) **[Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]-diselenid 38** in Form eines orangen, übelriechenden Pulvers.

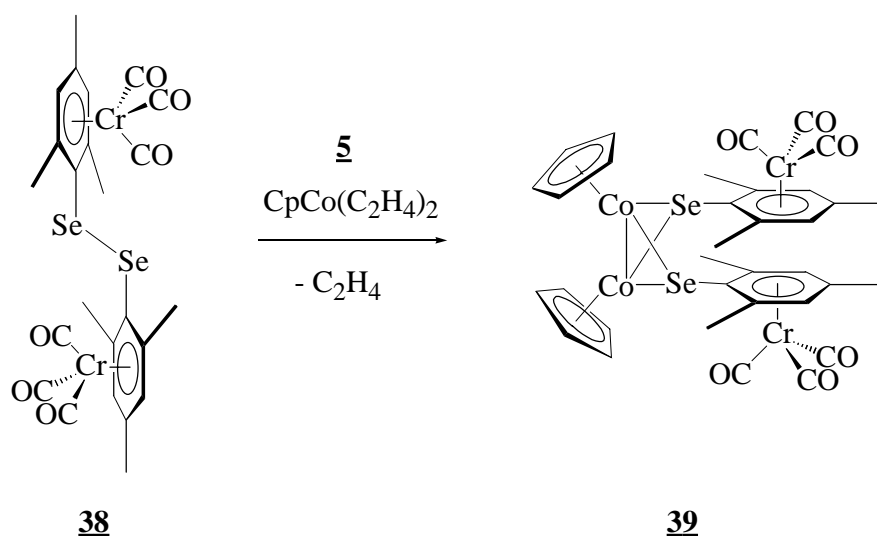
[Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]diselenid 38: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.19 (s, 6H), 2.27 (s, 12H), 4.94 (s, 4H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 20.4, 23.9, 92.0, 110.5, 115.4, 125.9, 232.3; MS (EI): m/z (%): 668 (1) [M^+], 255 (10) [Mesitylen-Cr(CO) $_3$], 119 (100) [Mesitylen], 52 (75) [^{52}Cr]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3084, 2990, 2965, 2920, 1952, 1887, 1867, 1441, 1379, 1041, 1006, 876, 668, 626 cm^{-1} ; $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Se}_2$ (668.348 g mol^{-1}): ber. C 43.13, H 3.32; gef. C 43.57, H 3.38.

4.3.4 Umsetzung des Ditellurids **36** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24**



700 mg (0.92 mmol) Ditellurid **36** und 530 mg ($\sim 400 \mu\text{L}$, 2.0 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **24** werden in 150 ml Diethylether gelöst und 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Es resultiert eine leuchtend grüne Lösung. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen und an Silica chromatographiert. Es wird eine grüne Zone eluiert. Auf Grund der guten Löslichkeit von **35** in allen gängigen Lösungsmitteln scheiterten Kristallisationsversuche. Ein Teil der Lösung wurde zur Trockene gebracht und der verbleibende wachsartige grüne Rückstand liefert die nachfolgenden spektroskopischen Daten:

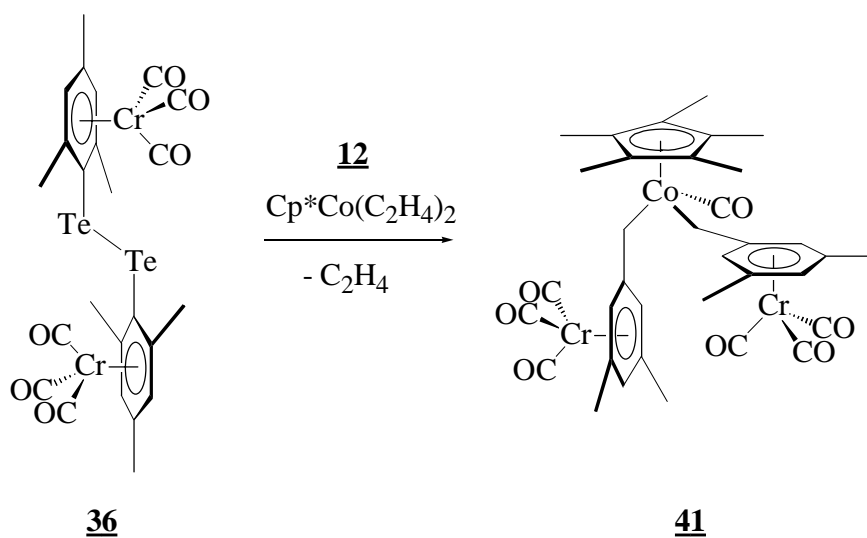
$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-Te}\{(\eta^6\text{-Mes})(\text{CO})_3\text{Cr}\})_2]$ (*Co-Co*) **35**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.86 (t, 6H), 1.53 (s, 6H), 1.59 (s, 12H), 1.64 (s, 12H), 2.19 (s, 12H), 2.37 (q, 4H), 3.77 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.5, 11.7, 14.0, 14.2, 19.7, 20.2, 29.0, 84.7, 85.9, 90.9, 91.0, 91.2, 109.5, 115.7, 126.1, 235.1; MS (EI): m/z (%): Zersetzung der Probe, 52 (80) [^{52}Cr].

4.3.5 Umsetzung des Diselenids **38** mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**

600 mg (0.9 mmol) [Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]diselenid **38** und 360 mg (2.0 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** werden in 100 ml Diethylether gelöst und 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit kristallisiert braunes feinkristallines **39** aus. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende feste Rückstand in Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Einengen der dunkelbraunen Lösung kristallisiert bei -30°C Verbindung **39** in Form eines feinkristallinen braunen Feststoffs. Ausbeute: 430 mg (0.47 mmol, 52 %).

$[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_2-(\mu_2\text{-Se}\{(\eta^6\text{-Mes})(\text{CO})_3\text{Cr}\})_2] (\text{Co-Co})$ **39**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.42 (s, 6H), 2.10 (s, 12H), 2.31 (s, 10H), 3.75 (s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 19.9, 26.6, 77.5, 92.1, 108.6, 112.7, 126.1, 234.4; MS (EI): m/z (%): Zersetzung der Probe, 52 (100) [^{52}Cr]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2964, 2922, 1944, 1867, 1495, 1449, 1433, 1406, 1383, 1107, 1035, 1008, 824, 669, 631 cm^{-1} ; $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Se}_2$ (916.416 g mol^{-1}): ber. C 44.56, H 3.52; gef. C 45.06, H 3.82.

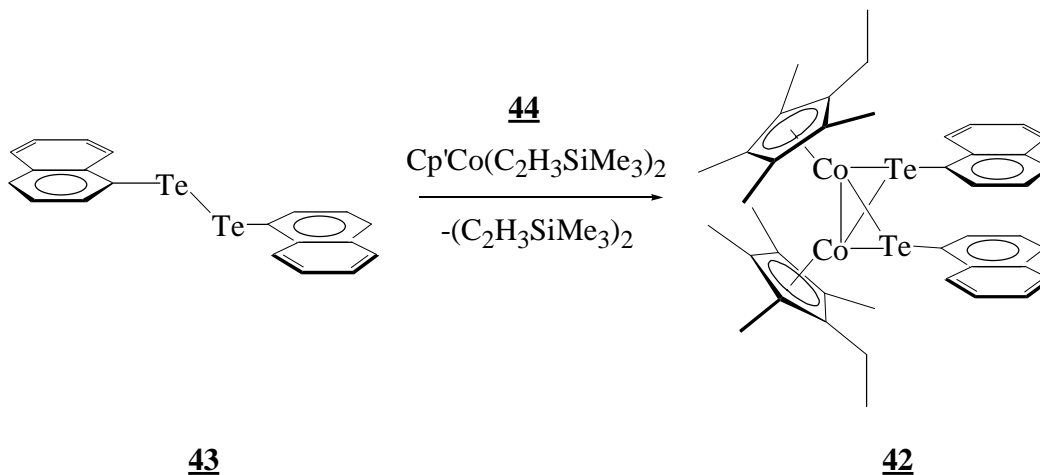
4.3.6 Umsetzung des Ditellurids **36** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12**



1080 mg (1.4 mmol) [Bis(η^6 -mesityl)(tricarbonyl)chrom]ditellurid **36** und 710 mg (2.8 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **12** werden in 150 ml Diethylether gelöst und 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende feste grüne Rückstand mit Diethylether an Silica chromatographiert. Aus einem olivgrünen Eluat kristallisiert bei -30°C Verbindung **41** metallisch grau aus.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.65 (s, 15H), 1.68 (s, 12H), 2.24 (s, 4H), 4.05 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.8, 20.2, 84.7, 91.2, 110.4, 116.3, 135.3, 144.7, 234.4, 235.7; MS (EI): m/z (%): 763 (10) [M^+], 256 (50) [Mesitylen- CrO_3], 52 (20) [^{52}Cr]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2896, 1948, 1872, 1864, 1533, 1450, 1371, 1302, 1261, 1153, 1113, 1032, 1019, 1001, 883, 864, 840, 802, 669, 630 cm^{-1} ; $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{CoCr}_2\text{O}_7$ (762.608 g mol^{-1}): ber. C 57.38, H 5.09; gef. C 48.38, H: 4.80.

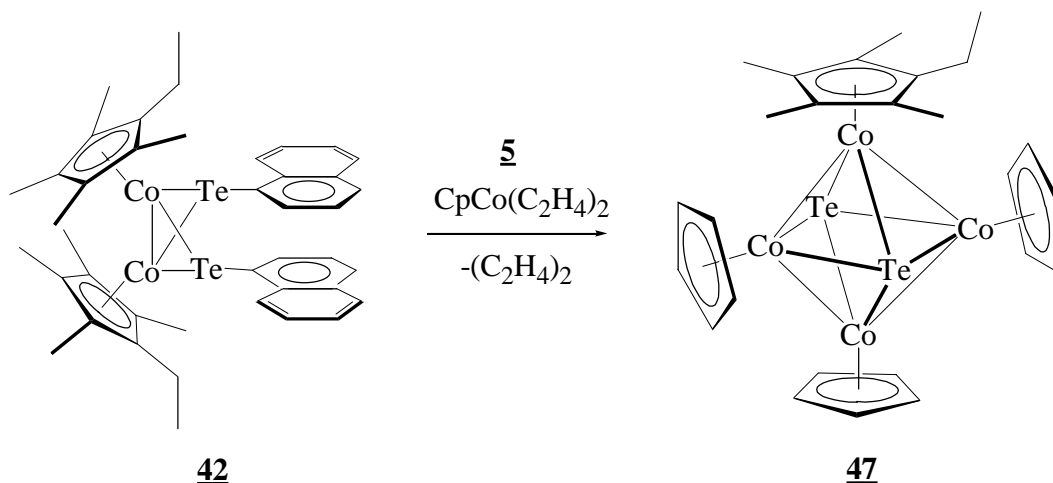
4.3.7 Umsetzung von Dinaphthylditellurid **43** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **44**



970 mg (1.9 mmol) Dinaphthylditellurid **43** und 1580 mg (~ 1.6 mL, 3.9 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$ **44** werden in 100 ml Diethylether gelöst und 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende feste Rückstand in Pentan aufgenommen und über Celite filtriert. Bei -30°C entstehen schwarze metallisch glänzende Nadeln von **42** in einer Ausbeute von 1200 mg (1.3 mmol, 68%). Nach NMR besteht das Produkt aus *syn*- und *anti*-Isomeren im Verhältnis 2:1.

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2]$ (*Co-Co*) **42**: ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.84 (t, 6H, *syn*), 0.96 (s, 3H, *syn*), 1.73 (s, 12H, *syn*), 1.79 (s, 6H, *syn*), 1.81 (s, 6H, *syn*), 1.95 (s, 6H, *anti*), 1.99 (s, 6H, *anti*), 2.52 (q, 4H, *syn*), 2.70 (q, 2H, *anti*), 5.64 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, *anti*), 6.82-6.93 (m, 2H), 7.01-7.09 (m, 2H), 7.24 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, *syn*), 7.28-7.39 (m, 5H), 7.51-7.67 (m, 4H), 8.21 (s, breit, 2H), 8.70 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, *anti*), 8.88 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, *syn*); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 12.3, 12.5, 14.2, 15.0, 21.2, 21.3, 84.5, 84.9, 85.6, 91.2, 124.0, 124.8, 125.4, 125.9, 126.3, 127.0, 127.7, 132.4, 132.9, 140.2; MS (EI): m/z (%): 926 (10) [M^+], 672 (14) [$M^+ - \text{TeNapht}$], 463 (10) [$M^+/2$], 254 (50) [TeNapht]; $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Te}_2$ (925.924 g mol $^{-1}$): ber. C 54.48, H 5.23, gef. C 54.56, H 5.33.

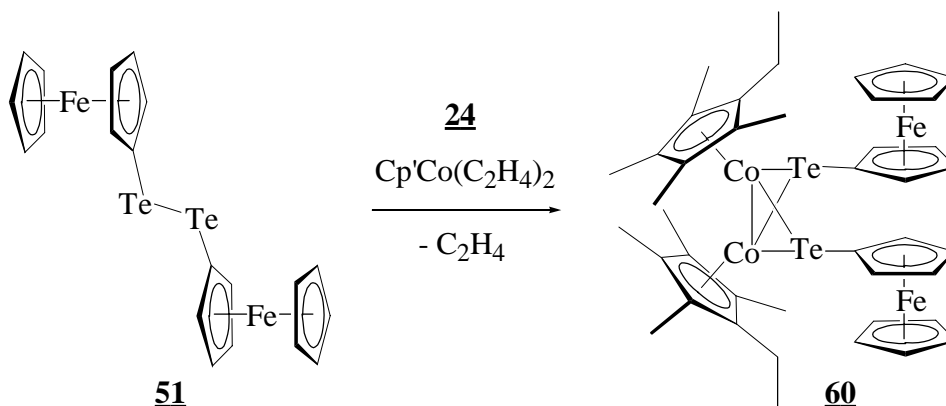
4.3.8 Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (*Co-Co*) **42** mit $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5**



370 mg (0.4 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2$ (*Co-Co*) **42** und 150 mg (0.83 mmol) $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ **5** werden in 50 ml Diethylether gelöst und 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende feste schwarze Rückstand in Diethylether aufgenommen und über Celite filtriert. Bei -30°C entstehen schwarze metallisch glänzende Kristalle von **47** in einer Ausbeute von 160 mg (0.19 mmol, 48%).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_3\text{-(}\mu_4\text{-Te)}_2]$ **47**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.80 (t, 3H), 1.58 (s, 6H), 1.59 (s, 6H), 2.22 (q, 2H), 4.37 (s, 5H), 4.44 (s, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 12.3, 12.6, 14.8, 21.1, 79.0, 80.0, 88.4, 89.3, 95.0; MS (EI): m/z (%): 836 (10) [M^+], 709 (15) [$M^+ - \text{Te}$], 189 (100) [Cp_2Co]; $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Co}_4\text{Te}_2$ (835.498 g mol $^{-1}$): ber. C 37.38, H 3.86, gef. C 37.76, H 3.93.

4.3.9 Umsetzung der Diferrocenyldichalkogenide 49-51 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 5, 12 und 24



630 mg (1.0 mmol) Diferrocenylditellurid 51 und 530 mg (~ 400 μL , 2.0 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ 24 werden in 150 ml Diethylether gelöst und 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der verbleibende feste rotbraune Rückstand in Diethylether aufgenommen und über Celite filtriert. Die Zugabe von wenig Acetonitril ergibt bei -30°C dunkelbraune Kristalle der Verbindung 60. Die Darstellung der Verbindungen 52-59 erfolgt analog.

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeFc)}_2]$ (*Co-Co*) 60: Ausbeute: 760 mg (0.73 mmol, 73 %); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer: δ (ppm) = 0.99 (t, 6H), 1.92 (s, 12H), 1.98 (s, 12H), 2.67 (q, 4H), 3.52 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.55 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.21 (s, 10H); *anti*-Isomer: δ (ppm) = 0.98 (t, 6H), 1.87 (s, 6H), 1.88 (s, 6H), 1.93 (s, 6H), 1.96 (s, 6H), 2.63 (q, 4H), 3.77 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.97 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.15 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.17 (s, 5H), 4.20 (s, 5H), 4.54 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 12.67, 12.78, 12.88, 12.90, 12.97, 14.2, 15.2, 15.3, 21.7, 21.8, 22.7, 68.6, 68.9, 69.0, 69.8, 69.9, 70.0, 77.3, 77.6, 77.7, 84.3, 84.9, 85.1, 85.3, 85.5, 91.2; $^{125}\text{Te-NMR}$ (157.79 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 600.9; MS (EI): m/z (%): 1042 (15) [M^+], 186 (100) [Ferrocen]; $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ (1041.65 g mol $^{-1}$): ber. C 48.43, H 5.03; gef. C 48.90, H 5.44.

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\mu_2\text{-TeFc})_2] (\text{Co-Co})$ **59**: Ausbeute: 720 mg (0.71 mmol, 71 %);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): syn-Isomer: δ (ppm) = 1.93 (s, 30H), 3.50 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.54 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.21 (s, 10H); anti-Isomer: δ (ppm) = 1.89 (s, 30H), 3.76 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.96 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.15 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.17 (s, 5H), 4.19 (s, 5H), 4.54 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 12.9, 13.0, 68.6, 68.9, 69.0, 69.8, 69.9, 70.0, 77.3, 77.6, 84.9, 85.0; MS (EI): m/z (%): 1014 (12) [M^+], 186 (9) [Ferrocen]; $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ (1013.596 g mol $^{-1}$): ber. C 47.40, H 4.77; gef. C 47.38, H 4.91.

$[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_2(\mu_2\text{-TeFc})_2] (\text{Co-Co})$ **58**: Ausbeute: 570 mg (0.65 mmol, 65 %);

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): syn-Isomer: δ (ppm) = 4.04 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.18 (s, 10H), 4.29 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.90 (s, 10H); anti-Isomer: δ (ppm) = 3.74 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.92 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.10 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems, verdeckt), 4.10 (s, 5H), 4.11 (s, 5H), 4.45 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.85 (s, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 69.2, 69.7, 69.8, 70.1, 70.3, 74.9, 75.6, 75.7, 75.8, 78.4, 78.5; MS (EI): m/z (%): 874 (2) [M^+], 186 (6) [Ferrocen]; $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ (873.326 g mol $^{-1}$): ber. C 41.26, H 3.23; gef. C 42.37, H 3.64.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtCo})_2(\mu_2\text{-SeFc})_2]$ (*Co-Co*) **57**: Ausbeute: 720 mg (0.76 mmol, 76 %);
nur ein *syn*-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.00 (t, 6H), 1.87 (s, 12H), 1.91 (s, 12H), 2.65 (q, 4H), 3.51 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.71 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.23 (s, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.5, 11.6, 14.7, 20.7, 67.5, 69.9, 74.8, 84.0, 84.8, 90.5; MS (EI): m/z (%): 944 (40) [M^+], 186 (100) [Ferrocen]; $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (944.37 g mol $^{-1}$): ber. C 53.42, H 5.55; gef. C 53.19, H 5.80.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Co})_2(\mu_2\text{-SeFc})_2]$ (*Co-Co*) **56**: Ausbeute: 670 mg (0.73 mmol, 73 %);
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer: δ (ppm) = 1.88 (s, 30H), 3.50 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.70 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.22 (s, 10H); *anti*-Isomer: δ (ppm) = 1.84 (s, 15H), 1.96 (s, 15H), 3.87 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.89 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.15 (s, 5H), 4.24 (s, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.7, 11.8, 12.0, 67.5, 67.8, 69.9, 70.0, 70.1, 70.2, 70.5, 74.7, 74.8, 84.5; MS (EI): m/z (%): 916 (62) [M^+], 186 (9) [Ferrocen]; $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (916.316 g mol $^{-1}$): ber. C 52.43, H 5.28; gef. C 51.18, H: 5.50.

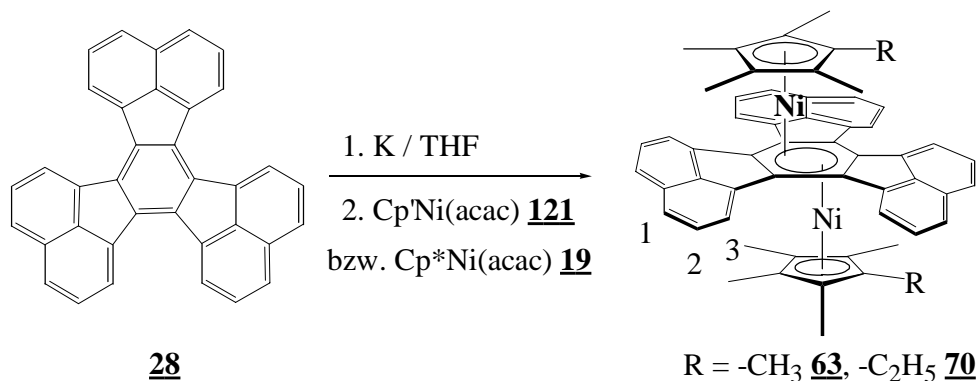
$[(\eta^5\text{-CpCo})_2(\mu_2\text{-SeFc})_2]$ (*Co-Co*) **55**: Ausbeute: 490 mg (0.63 mmol, 63 %);
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer: δ (ppm) = 4.05 (m, 8H), 4.09 (s, 10H), 4.86 (s, 10H); *anti*-Isomer: δ (ppm) = 3.70 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.98 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.17 (s, 10H), 4.32 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.53 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.84 (s, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 68.3, 68.6, 68.9, 69.5, 70.0, 70.1, 70.3, 70.5, 73.3, 73.5, 74.8, 75.6, 75.7, 76.2, 81.1; MS (EI): m/z (%): 776 (4) [M^+], 186 (8) [Ferrocen]; $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (776.046 g mol $^{-1}$): ber. C 46.43, H 3.64; gef. C 45.93, H 3.67.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-SFe)}_2] (\text{Co-Co})$ **54**: Ausbeute: 630 mg (0.74 mmol, 74 %);
 nur ein *syn*-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.02 (t, 6 H), 1.85 (s, 12H), 1.88 (s, 12 H), 2.63 (q, 4 H), 3.51 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.81 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.22 (s, 10 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.1, 11.2, 14.6, 20.2, 66.9, 70.0, 73.8, 85.0, 85.8, 85.9, 91.5; MS (EI): m/z (%): 850 (85) [M^+], 425 (100) [$M^+/2$], 186 (4) [Ferrocen]; $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ (850.57 g mol $^{-1}$): ber. C 59.31, H 6.16, S 7.54; gef. C 58.48, H 6.33, S 6.97.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-SFe)}_2] (\text{Co-Co})$ **53**: Ausbeute: 580 mg (0.71 mmol, 71 %);
 nur ein *syn*-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.85 (s, 30 H), 3.50 (m, 4H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.80 (m, 4H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.21 (s, 10 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 11.2, 66.9, 70.0, 73.8, 85.5, 85.9; MS (EI): m/z (%): 822 (90) [M^+], 411 (100) [$M^+/2$], 186 (6) [Ferrocen]; $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ (822.516 g mol $^{-1}$): ber. C 58.41, H 5.88, S 7.80; gef. C 56.34, H 5.80, S 7.21.

$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2\text{-(}\mu_2\text{-SFe)}_2] (\text{Co-Co})$ **52**: Ausbeute: 400 mg (0.59 mmol, 59 %);
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): *syn*-Isomer: δ (ppm) = 4.06 (m, 8H), 4.17 (s, 10H), 4.83 (s, 10H); *anti*-Isomer: δ (ppm) = 3.71 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 3.96 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.16 (s, 5H), 4.20 (s, 5H), 4.35 (m, 2H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.59 (m, 2H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.78 (s, 5H), 4.87 (s, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 68.1, 68.2, 68.4, 69.8, 70.1, 70.2, 70.3, 70.4, 72.6, 72.8, 73.0, 73.2, 77.1, 77.4, 78.6, 79.4, 79.9, 84.2; MS (EI): m/z (%): 682 (87) [M^+], 341 (70) [$M^+/2$], 186 (43) [Ferrocen]; $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ (682.246 g mol $^{-1}$): ber. C 51.82, H 4.14, S 9.40; gef. C 53.03, H 4.51, S 8.24.

4.3.10 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **63 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70****



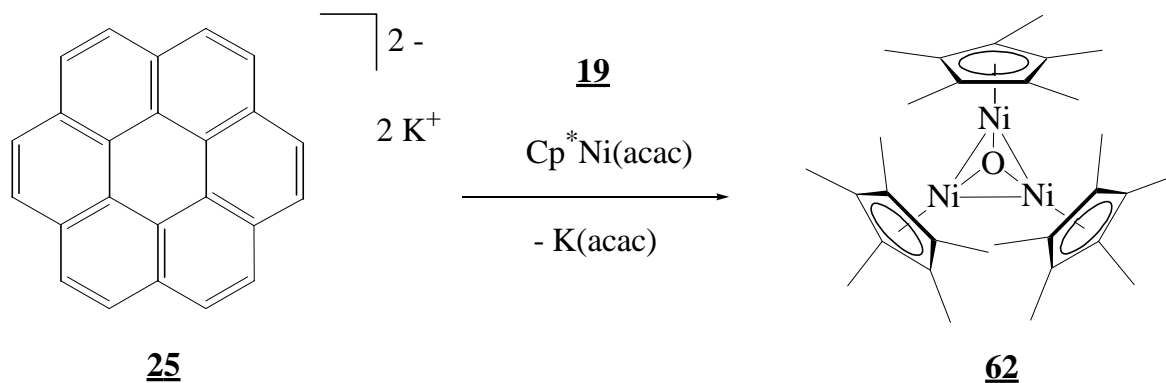
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Kolben wird unter Vakuum aus 60 mg (1.54 mmol) Kalium ein Metallspiegel erzeugt, der mit 50 mL THF überschichtet wird. Hinzu fügt man 250 mg (0.56 mmol) Decacyclen **28** und läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die dunkel rotbraune Lösung wird auf -78°C (Trockeneis/Pentan) gekühlt und entweder mit 350 mg (1.1 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **121** oder mit 330 mg (1.1 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** versetzt. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über eine mit Celite gefüllte Fritte gegeben. Aus den eingeeengten grünschwarzen Lösungen fallen bei -30°C die Nickeltripeldecker **70** und **63** in Form von dunklen metallisch glänzenden Kristallen aus. Ausbeute: **70**: 360 mg (0.42 mmol, 74 %); **63**: 330 mg (0.39 mmol, 70 %).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **70**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.52 (t, 6H), 0.77 (s, 12H), 0.78 (s, 12H), 1.27 (q, 4H), 7.42 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-2), 7.63 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-1), 8.36 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.8, 7.9, 14.6, 16.7, 97.5, 98.9, 104.6, 118.9, 123.2, 132.2, 135.9, 142.9; MS (EI): Probe zersetzt sich; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3048, 2963, 2925, 2857, 1581, 1482, 1457, 1435, 1378, 1355, 1301, 819, 800, 771, 758 \text{ cm}^{-1}$ (Banden im $\gamma\text{-C-H}$ -Bereich sind im Vergleich mit dem freien Decacyclen nur wenig verändert); $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{Ni}_2$ (866.474 g mol^{-1}): ber. C 80.40, H 6.05, gef. C 81.00, H 6.38.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}$ **63**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.78 (s, 30H), 7.41 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, H-2), 7.62 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, H-1), 8.34 (d, $^3J =$

7.5 Hz, 6H, H-3); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.9, 98.5, 118.9, 123.1, 132.2, 135.8, 142.7; MS (EI): (s.o.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2964, 2900, 2852, 1600, 1583, 1435, 1379, 1352, 1148, 1022, 819, 801, 770 cm^{-1} (s.o.); $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Ni}_2$ (838.42 g mol^{-1}): ber. C 80.22, H 5.77, Ni 14.01; gef. C 77.78, H 5.79, Ni 10.65.

4.3.11 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ **62**

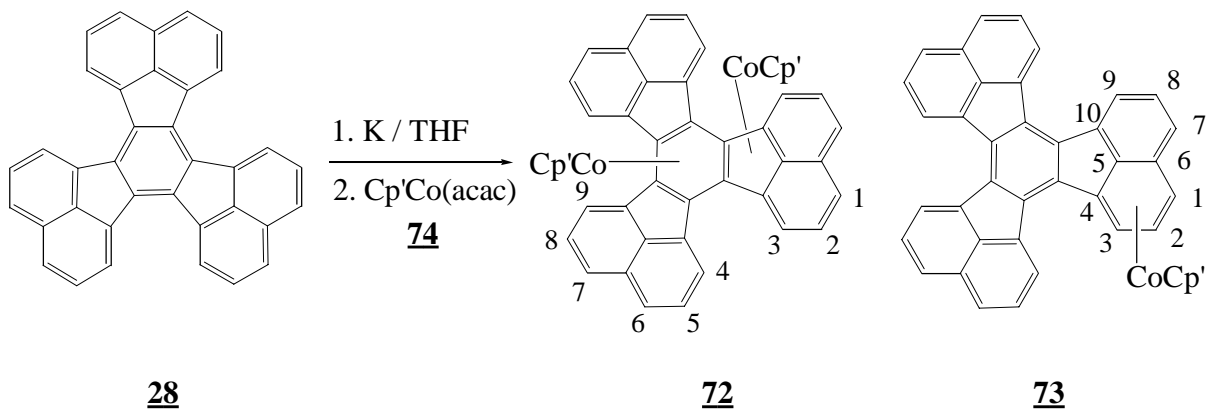


Aus 260 mg (0.9 mmol) Coronen **25** und 80 mg (2.0 mmol) Kalium wird wie zuvor beschrieben in 80 mL THF eine Lösung des Coronendianions hergestellt. Es resultiert eine grüne Lösung, die bei -78°C mit 530 mg (1.8 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$ **19** umgesetzt wird. Über Nacht wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt, bevor das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte gegeben. Bei -30°C kristallisieren 240 mg (0.4 mmol, 33%) **62** in Form von schwarzen metallisch glänzenden Kristallen.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}]_3(\mu_3\text{-O})$ **62**:

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 43.15 (s, 45H) breit; MS (EI): m/z (%): 597 (40) [M^+]; $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Ni}_3\text{O}$ (597.76 g mol^{-1}): ber. C 60.27, H 7.59; gef. C 56.52, H 7.03.

4.3.12 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ **72 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **73****



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Kolben wird unter Vakuum aus 100 mg (2.5 mmol) Kalium ein Metallspiegel erzeugt, der mit THF überschichtet wird. Hinzu fügt man 500 mg (1.1 mmol) Decacyclen **28** und läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die dunkel rotbraune Lösung wird auf -78°C (Trockeneis/Pentan) gekühlt und mit 675 mg (2.2 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** versetzt. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die Aufnahme des Rückstands erfolgt in Diethylether, und der Rückstand wird über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte gegeben. Die grünscharze Lösung wird eingengt. Zunächst kristallisiert **73** bei -30°C aus der Lösung, bevor man aus der Mutterlauge **72** erhält.

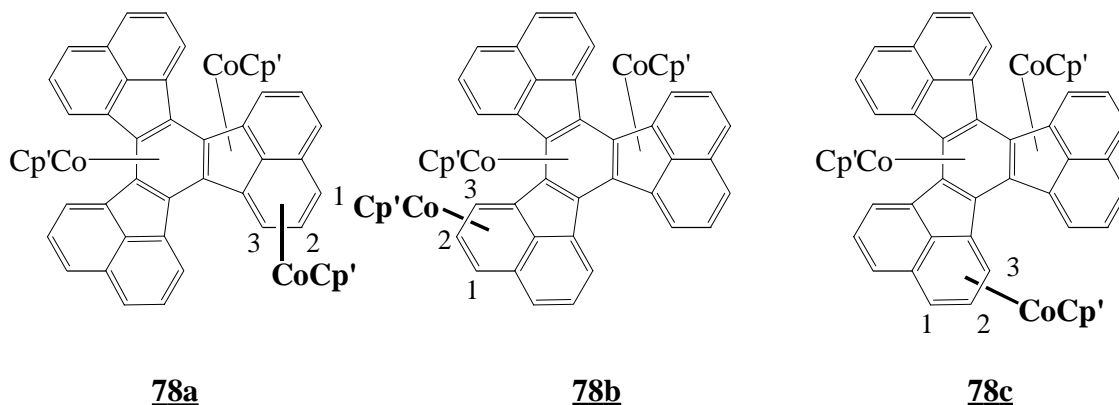
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$ **73**: Ausbeute: 290 mg (0.44 mmol, 40 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.71 (t, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.72 (q, 2H), 2.55 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 1H, H-1), 6.11 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 1H, H-2), 6.42 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, H-7), 6.63 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, H-8), 7.39 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.44 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.46 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.58 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.66 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.67 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 7.85 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, H-9), 8.18 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 1H, H-3), 8.68 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.70 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 8.96 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.8, 8.9, 9.0, 14.3, 17.8 [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$], 57.4 (C-1), 63.4 (C-4), 81.3 (C-3), 82.9 (C-2), 88.7, 90.3, 90.6, 91.8, 96.04 [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$], 115.9 (C-7), 120.5 (C-9), 123.1, 123.5 (C-8), 123.6, 123.7, 124.1, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 127.5, 127.6 (C-10), 130.7, 130.8, 133.6, 133.7, 134.2, 134.3, 134.9, 136.3, 137.5 (C-6), 138.1, 138.3, 138.5, 138.6, 138.8,

139.0, 148.1 (C-5) (*); $C_{47}H_{35}Co$ (658.74 g mol⁻¹): ber. C 85.70, H 5.36; gef. C 83.36, H 5.35.

(*) Ein *C,H*-COSY-Spektrum von **73** liefert die Information, daß sich unter dem Lösungsmittelsignal drei weitere ¹³C-Signale befinden.

[{(η^5 -C₅Me₄Et)Co}₂- μ -{ η^4 : η^5 -decacyclen}] 72: Ausbeute: 310 mg (0.36 mmol, 32 %); ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0.04 (s, 6H), 0.26 (s, 6H), 0.45 (t, 3H), 0.48 (t, 3H), 0.84 (s, 6H), 0.91 (s, 6H), 1.00 (q, 2H), 1.48 (q, 2H), 6.68 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, H-1), 6.92 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, H-3), 7.32 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, H-2), 7.33 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-5), 7.58 (t, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-8), 7.62 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-6), 7.74 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-7), 8.53 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-4), 8.89 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-9); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.6, 5.7, 7.1, 7.2, 13.4, 13.5, 14.8, 16.0, 83.1, 87.7, 88.8, 89.7, 89.8, 93.6, 94.4, 96.8, 98.9 (C-3), 100.2, 111.6 (C-1), 119.3 (C-9), 122.4 (C-4), 122.7 (C-6), 124.7 (C-7), 128.7 (C-8), 128.8 (C-5), 130.8 (C-2), 131.9, 134.6, 141.1, 142.3, 143.0; $C_{58}H_{52}Co_2$ (866.93 g mol⁻¹): ber. C 80.36, H 6.05; gef. C 77.39, H 5.86.

4.3.13 Darstellung von **[{(η^5 -C₅Me₄Et)Co}₃- μ -{ η^4 : η^5 : η^4 -decacyclen}] 78**

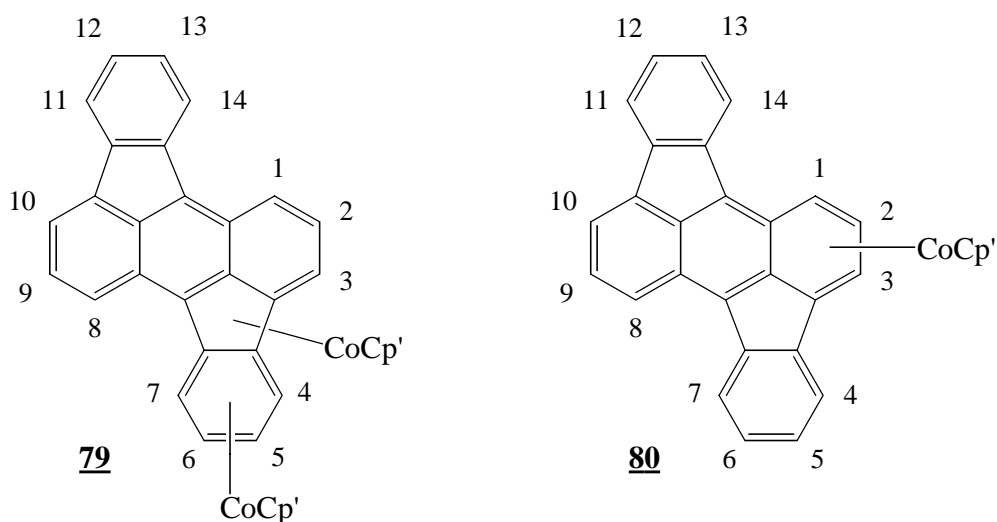


Aus 1.1 mmol Decacyclen **28**, 3.8 mmol Kalium und 3.3 mmol [$(\eta^5$ -C₅Me₄Et)Co(η^2 -acac)] **74** wird, analog wie oben beschrieben, eine 10:1 Mischung (¹H-NMR-Analyse) von **78** und **72** in Form brauner Kristalle in einer Ausbeute von 810 mg (0.75 mmol, 68 %) erhalten. Eine eindeutige Zuordnung zu einem der drei Stereoisomeren **78 a-c** kann derzeit noch nicht getroffen werden.

[{(η^5 -C₅Me₄Et)Co}₃- μ -{ η^4 : η^5 : η^4 -decacyclen}] 78: ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0.54 (t, 3H), 0.68 (t, 3H), 0.82 (t, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.87 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.20 (s, 6H), 1.28 (s, 3H), 1.29 (s, 6H), 1.30 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.43 (s,

3H), 1.64 (q, 2H), 1.8 (q, 2H), 1.95 (q, 2H), 3.0 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, H-1), 6.2 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, H-2), 6.41 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 6.67 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.89 (m, 3H), 7.37 (m, 2H), 7.5 (m, 6H), 7.74 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H), 8.5 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1H, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.8, 6.9, 7.0, 7.7, 7.8, 7.9, 9.2, 9.4, 9.5, 9.6, 13.7, 13.8, 13.9, 15.9, 16.7, 17.9, 59.4 (C-1), 72.7, 73.6, 74.9, 75.9, 76.2, 82.3 (C-3), 82.9 (C-2), 87.4, 87.7, 88.4, 88.5, 88.6, 88.7, 88.8, 88.9, 89.3, 89.4, 89.5, 90.9, 91.3, 91.9, 93.4, 94.4, 95.5, 100.5, 100.6, 101.1, 101.5, 102.6, 104.3, 106.2, 106.3, 111.6, 112.1, 112.5, 112.8, 113.5, 120.9, 123.5, 131.1, 131.4, 132.0, 132.1, 135.2, 135.5, 141.6, 141.8, 142.1; $\text{C}_{69}\text{H}_{69}\text{Co}_3$ (1075.13 g mol $^{-1}$): ber. C 77.09, H 6.47; gef. C 73.68, H 5.83.

4.3.14 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ **79** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})$ **80**



Aus 260 mg (0.8 mmol) Rubicen **29**, 80 mg (2.0 mmol) Kalium und 550 mg (1.8 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** werden, analog wie oben beschrieben, 330 mg (0.44 mmol, 55 %) **79** durch Kristallisation bei -30°C innerhalb einer Woche erhalten. Aus der Mutterlauge können nach längerer Zeit (1-2 Monate) 100 mg (0.19 mmol, 23 %) **80** isoliert werden. Durch Umkristallisation von reinem **79** aus Diethylether und sehr wenig Acetonitril wird ausschließlich **80** in Form dunkler metallisch glänzender Kristalle erhalten (s. Kap. 2.2.4.1, S. 57).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ **79** (*):

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.68 (t, 3H), 0.73 (t, 3H), 0.82 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.23 (s, 6H), 1.57 (q, 2H),

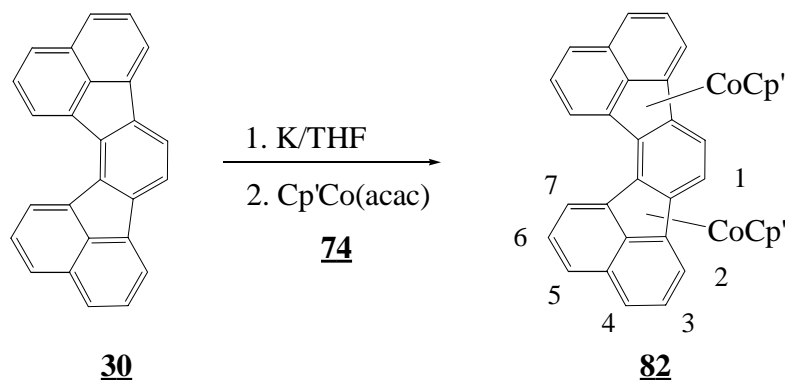
1.78 (q, 2H) [C₅Me₄Et], 1.85 (m, 1H, H-4), 2.33 (m, 1H, H-7), 5.56 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-3), 6.17 (m, 2H, H-5,6), 7.27 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-1), 7.35 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-12), 7.38 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-2,9), 7.39 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-2,9), 7.50 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-10), 7.57 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-13), 8.20 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-8), 8.26 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-11), 8.33 (d, 1H, ³J = 7.5 Hz, H-14); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.8, 6.9, 7.0, 9.6, 9.8, 13.6, 14.8, 16.3, 18.5 [C₅Me₄Et], 48.3 (C-4), 48.6 (C-7), 82.6 (C-5,6), 82.9 (C-5,6) [η^4 -Dienteil], 88.2, 88.6, 88.7, 89.7, 89.8, 90.7, 90.9, 91.4, 93.1 (C-3), 94.2, 96.7, 100.3, 107.6 (C-1), 110.5, 118.6, 119.8 (C-8), 120.4 (C-2,9), 120.6 (C-12), 120.7 (C-10), 121.0 (C-14), 121.2 (C-11), 125.8 (C-13), 132.4, 133.6 (C-2,9), 135.3, 138.2, 138.8; MS (EI): *m/z* (%) = 742 (80) *M*⁺, 534 (100) *M*⁺-Cp'Co, 326 (55) *M*⁺-2Cp'Co; C₄₈H₄₈Co₂ (742.79 g mol⁻¹): ber. C 77.62, H 6.51; gef. C 78.02, H 7.01.

[(η^5 -C₅Me₄Et)Co(η^4 -rubicen)] 80 (*):

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 0.52 (t, 3H), 0.81 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 1.42 (q, 2H) [C₅Me₄Et], 3.78 (d, 1H, ³J = 6.0 Hz, H-1), 5.62 (dd, 1H, ³J = 4.8, 6.0 Hz, H-2), 6.65 (d, 1H, ³J = 4.8 Hz, H-3) [η^4 -Dienteil], 7.22 (m, 1H, H-5), 7.31 (m, 1H, H-12), 7.37 (m, 1H, H-13), 7.39 (t, 1H, ³J = 7.6 Hz, H-9), 7.52 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, H-4), 7.53 (m, 1H, H-6), 7.69 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz, H-10), 7.91 (m, 2H, H-11,14), 8.03 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz, H-8), 8.22 (d, 1H, ³J = 7.8 Hz, H-7); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 8.0, 8.1, 8.2, 13.9, 17.2 [C₅Me₄Et], 59.4 (C-1), 77.3 (C-3), 82.1 (C-2) [η^4 -Dienteil], 89.6, 89.7, 91.6, 91.9, 95.4 [C₅Me₄Et], 118.6 (C-10), 120.6, 121.4 (C-11,14), 121.7 (C-11,14), 121.8 (C-6,4), 121.9 (C-8), 122.4 (C-5), 123.1 (C-7), 125.1 (C-12), 125.7 (C-6,4), 126.3 (C-13), 126.8 (C-9), 127.1, 135.6, 138.2, 139.3, 142.1; MS (EI): *m/z* (%) = 534 (64) *M*⁺, 326 (100) *M*⁺-Cp'Co; C₃₇H₃₁Co (534.59 g mol⁻¹): ber. C 83.13, H 5.85; gef. C 82.78, H 5.71.

(*) Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich der Spektren von 79 und 80 mit dem freien Liganden Rubicen 29 (s. Anhang S. 137-139).

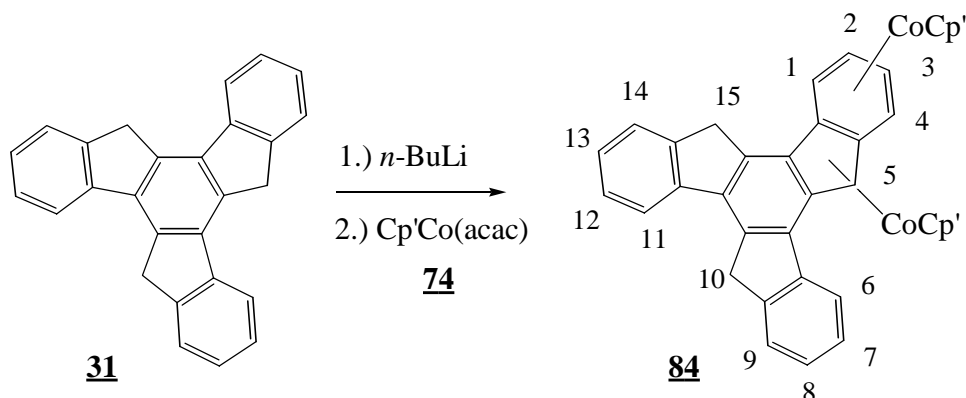
4.3.15 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-}j\text{]fluoranthen}\}$ **82**



Aus 200 mg (0.6 mmol) Acenaphto[1,2-*j*]fluoranthen **30**, 80 mg (2.0 mmol) Kalium und 580 mg (1.9 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** werden, analog wie oben beschrieben, durch Kristallisation bei -30°C 230 mg dunkelbraune Kristalle erhalten, die zur Hauptsache aus **82** bestehen. Daneben liegen noch weitere Produkte vor, die aber nicht zugeordnet werden können.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-}j\text{]fluoranthen}\}$ **82**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.66 (t, 6H), 1.01 (s, 6H), 1.05 (s, 6H), 1.07 (s, 6H), 1.12 (s, 6H), 1.66 (q, 4H) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$], 6.55 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H-2,2'), 6.88 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H-4,4'), 6.95 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H-5,5'), 7.36 (s, 2H, H-1,1'), 7.43 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H-7,7'), 7.47 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H-3,3'), 7.58 (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H-6,6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.7, 6.8, 8.6, 8.8, 13.6, 15.9 [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$], 74.4, 75.1, 87.1, 87.5, 88.2, 88.5, 90.3, 93.0, 96.4, 100.3, 104.3, 104.4, 112.2, 112.5, 123.0, 132.0, 132.2, 141.3.

4.3.16 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}$ **84**

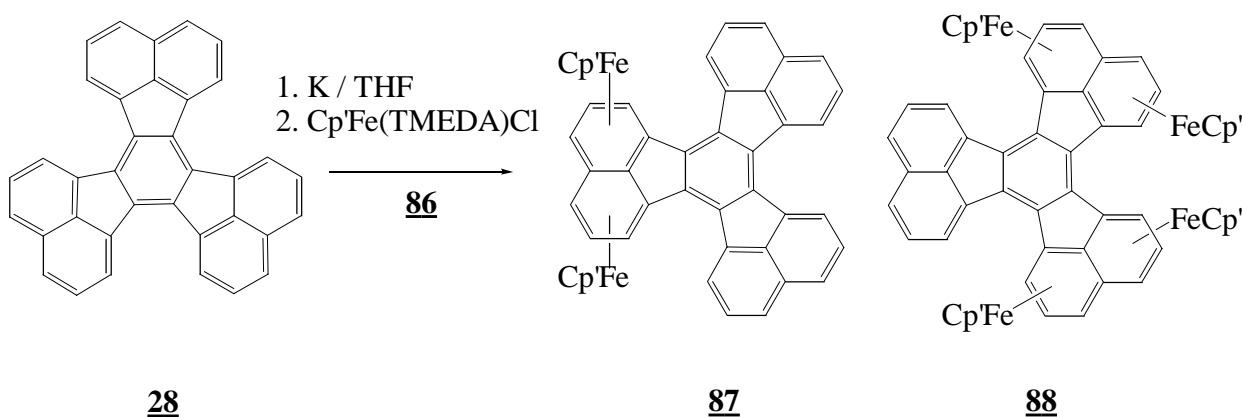


Bei -78°C werden zu einer gelben Suspension aus 400 mg (1.2 mmol) Truxen **31** in 80 mL THF langsam 1.5 mL (3.8 mmol *n*-BuLi (2.5 M/Pentan)) über einen Tropftrichter zugegeben. Nach langsamen Erwärmen (nach 2 h) auf -20°C resultiert eine klare rote Lösung. Nach weiteren 4 h bei dieser Temperatur und anschließender Kühlung auf -78°C werden 1100 mg (3.6 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$ **74** zugegeben. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte gegeben. Die grünschwärze Lösung wird eingengt. Bei -30°C kristallisieren 560 mg (0.74 mmol, 62 %) **84** in Form metallisch glänzender Nadeln.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}$ **84** (*): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.63 (t, 3H), 0.70 (t, 3H), 0.82 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.17 (6H), 1.18 (s, 3H), 1.64 (d, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, H-4), 1.72 (q, 2H), 1.81 (q, 2H), 2.73 (d, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, H-1), 4.44 (s, 1H, H-5), 4.45 (s, 4H, H-10,15), 6.00 (t, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, H-3), 6.21 (t, 1H, $^3J = 6.0$ Hz, H-2), 7.39-7.62 (m, 4H, H-8,9,12,13), 8.28 (m, 1H, H-14), 8.41 (m, 1H, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 14.0, 14.6, 17.4, 18.3 [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$], 38.4 (C-10,15), 47.5 (C-4), 50.3 (C-1), 61.0 (C-5), 82.8 (C-3), 83.4 (C-2), 86.1, 89.6, 89.7, 89.8, 89.9, 90.7, 90.9, 91.1, 91.2, 91.3, 95.6, 95.7, 96.4, 99.5, 101.8 (C-6,7), 109.1, 114.4, 116.7, 118.3, 120.1, 120.3 (C-14), 121.1 (C-6,7), 121.2 (C-11), 124.0, 124.7, 126.8, 129.8, 138.3, 142.2, 146.2, 147.5; MS (EI): m/z (%) = 756 (100) M^+ , 549 (23) $M^+\text{-Cp}'\text{Co}$, 341 (18) $M^+\text{-2Cp}'\text{Co}$; $\text{C}_{49}\text{H}_{51}\text{Co}_2$ (757.825 g mol $^{-1}$): ber. C 77.66, H 6.78; gef. C 75.54, H 7.39.

(*) Ein C,H -COSY-Spektrum von **84** liefert die Information, daß sich unter dem Lösungsmittelsignal zwei weitere Protonenresonanzen (mit H-6 bzw. H-7 bezeichnet) befinden. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit einem Spektrum von Truxen **31**.^[50]

4.3.17 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ **87** und $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{decacyclen}$ **88**



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Kolben wird unter Vakuum aus 60 mg (1.54 mmol) Kalium ein Metallspiegel erzeugt, der mit THF überschichtet wird. Hinzu fügt man 250 mg (0.56 mmol) Decacyclen **28** und läßt drei Tage bei Raumtemperatur rühren. Die dunkel rotbraune Lösung wird auf -78°C (Trockeneis/Pentan) gekühlt und mit 450 mg (1.26 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86** versetzt. Nach Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte gegeben. Nach Einengen der grünscharzen Lösung kristallisieren 260 mg (0.3 mmol, 54%) **87** bei -30°C . Aus der Mutterlauge können weitere 90 mg (0.07 mmol, 13%) **88** erhalten werden. Unter Verwendung von 4.5 Äquivalenten Kalium und 4.1 Äquivalenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **86** gelingt es **88** mit einer Ausbeute von 65% gezielt herzustellen.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}$ **87**:

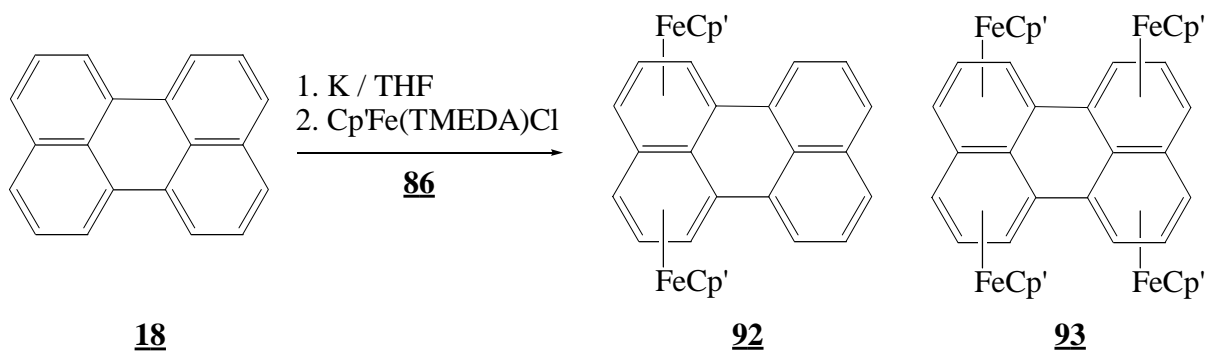
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.70 (t, 6H), 1.12 (s, 6H), 1.13 (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 1.74 (q, 4H), 2.12 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 5.56 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 7.44 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.65 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H), 7.66 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.73 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 8.77 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H), 9.19 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H);

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.0, 9.1, 9.2, 14.7, 18.3, 53.3, 69.6, 75.7, 77.4, 79.2, 79.9, 80.9, 81.8, 82.5, 86.6, 94.1, 122.7, 122.8, 125.9, 126.0, 131.0, 131.3, 134.0, 134.3, 136.3, 139.5, 139.9; MS (EI): m/z (%) = 860 (1) [M^+], 450 (42) [Decacyclen], 354 (49) [$\text{Cp}'_2\text{Fe}$], 150 (50) [Cp']; $\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{Fe}_2$ (860.748 g mol $^{-1}$): ber. C 80.93, H 6.09; gef. C 79.23, H 7.01.

[$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^6\text{)}\}_2\text{decacyclen}$] 88:

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.82 (t, 6H), 0.97 (t, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.35 (s, 6H), 1.38 (s, 6H), 1.47 (s, 6H), 1.48 (s, 6H), 1.51 (s, 6H), 1.52 (s, 6H), 1.92 (q, 4H), 2.02 (q, 4H), 2.19 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2H), 2.53 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 5.59 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 5.67 (t, $^3J = 5.3$ Hz, 2H), 7.61 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2H), 7.77 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 7.96 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2H), 9.25 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.79, 9.80, 9.87, 9.91, 9.93, 9.98, 10.0, 15.0, 18.8, 52.1, 56.6, 67.0, 72.9, 75.2, 76.4, 76.5, 77.1, 79.1, 79.9, 80.0, 80.2, 80.8, 80.9, 81.6, 82.4, 86.5, 86.9, 87.1, 95.9, 123.0, 125.1, 130.7, 130.8, 133.8, 134.1, 135.2, 140.7; MS (EI): Zersetzung; $\text{C}_{80}\text{H}_{86}\text{Fe}_4$ (1270.956 g mol $^{-1}$): ber. C 75.60, H 6.82; gef. C 78.64, H: 6.43.

4.3.18 Reduktion des Perylens 18 und Umsetzung mit 86



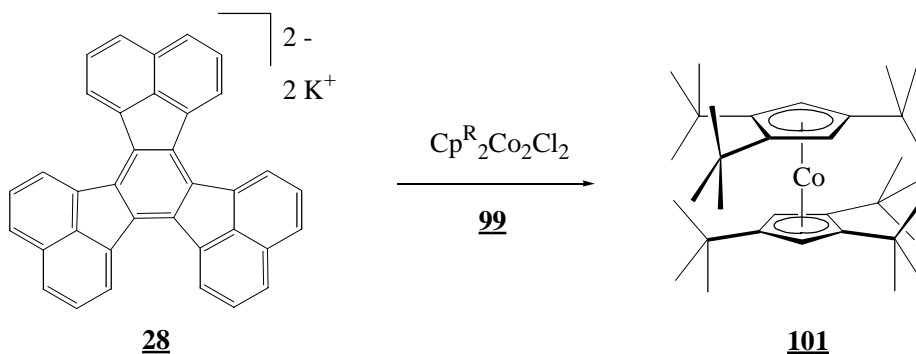
Aus 70 mg (1.8 mmol) Kalium und 190 mg (0.75 mmol) Perylen 18 wird in 50 ml THF eine tiefblaue Lösung des Perylendianions erzeugt. Nach Zusatz von 510 mg (1.5 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ 86 bei -78°C und gleicher Aufarbeitung resultieren 280 mg (0.41 mmol, 55%) grünschwarzes feinkristallines 92. Unter Verwendung von 4.5 Äquivalenten Kalium und 4.1 Äquivalenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ 86 lässt sich 93 in einer Ausbeute von 45% herstellen.

[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}$] $_2$ - μ -{ η^4 : η^6 -perylene}] 92:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.82 (t, 6H), 1.24 (s, 6H), 1.30 (s, 6H), 1.31 (s, 6H), 1.33 (s, 6H), 1.50 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 1.74 (q, 4H), 5.72 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 6.78 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), [7.22 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H), verdeckt], 7.43 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H), 7.88 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.5, 9.6, 9.8, 14.9, 18.7, 56.9, 75.1, 78.8, 81.3, 81.4, 83.0, 87.6, 95.1, 118.1, 120.6, 123.9, 125.2, 126.7; MS (EI): Zersetzung; $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Fe}_2$ (686.546 g mol $^{-1}$): ber. C 76.98, H 6.75; gef. C 76.87, H 6.57.

[$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2$ - μ -(η^4 : η^6) $_2$ perylene] 93:

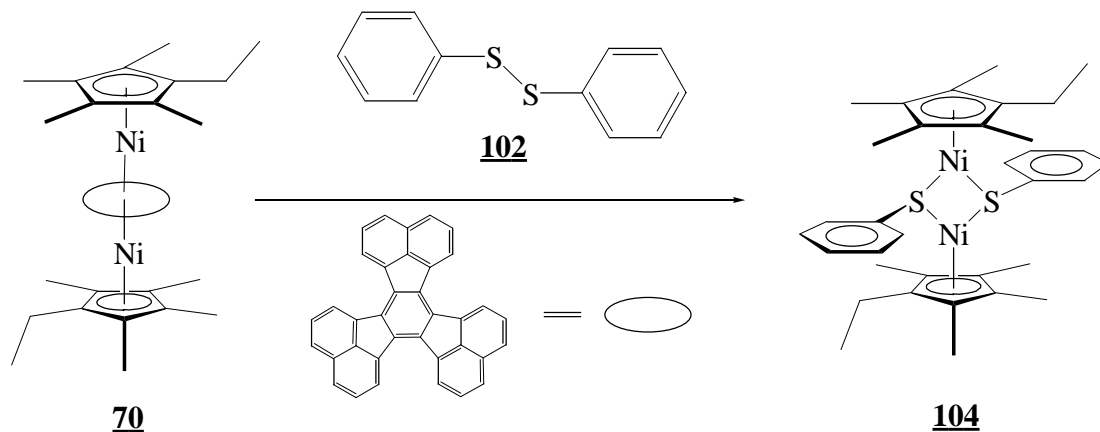
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0.82 (t, 12H), 1.24 (s, 12H), 1.30 (s, 12H), 1.31 (s, 12H), 1.33 (s, 12H), 1.51 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 4H), 1.74 (q, 8H), 5.72 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 4H), 6.79 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.5, 9.6, 9.8, 14.9, 18.7, 56.9, 75.2, 78.9, 81.3, 81.4, 83.0, 87.6, 95.2, 118.1, 124.0, 125.2; MS (EI): Zersetzung; $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{Fe}_4$ (1072.732 g mol $^{-1}$): ber. C 71.66, H 7.52; gef. C 70.60, H 6.89.

4.3.19 Darstellung von (Hexa-*tert*-butyl)cobaltocen 101

Aus 500 mg (1.1 mmol) Decacyclen 28 und 100 mg (2.6 mmol) Kalium wird in 100 mL THF eine rotbraune Lösung des Decacyclendianions hergestellt. Bei -78°C werden 1100 mg (1.7 mmol) [$(\eta^5\text{-Cp}^{\text{R}})_2\text{Co}_2\text{Cl}_2$] ($\text{R} = 1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl}$) 99 zugegeben. Über Nacht wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt, bevor das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über eine mit Kieselgur gefüllte Fritte gegeben. Bei -30°C kristallisieren 560 mg (1.1 mmol, 65%) 101 in Form von schwarzen Kristallen.

[$(\eta^5\text{-Cp}^{\text{R}})_2\text{Co}$] ($\text{R} = 1,2,4\text{-tri-}i\text{-tert-butyl}$) 101: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 3.47 (s, 36H), 3.65 (s, 18H); MS (EI): m/z (%): 525 (100) [M^+]; $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Co}$ (525.78 g mol $^{-1}$): ber. C 77.67, H 11.12; gef. C 78.59, H 10.56.

4.3.20 Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtNi})_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$ **70** mit den Dichalkogeniden **15**, **43**, **49-51**, **102** und **103**



Eine nach S.114 hergestellte Tripeldeckerlösung bestehend aus 0.56 mmol **70** wird bei 0°C zu einer Lösung aus 100 mg (0.55 mmol) Diphenyldisulfid **102** in Diethylether gegeben. Während der Reaktion fällt Decacyclen **28** aus. Die rotbraune Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingeeengt und über Celite filtriert. Bei -30°C erhält man daraus 300 mg (0.47 mmol, 84 %) schwarze metallisch glänzende Kristalle von **104**. Die Darstellung der entsprechenden Komplexe **105-110** erfolgte analog.

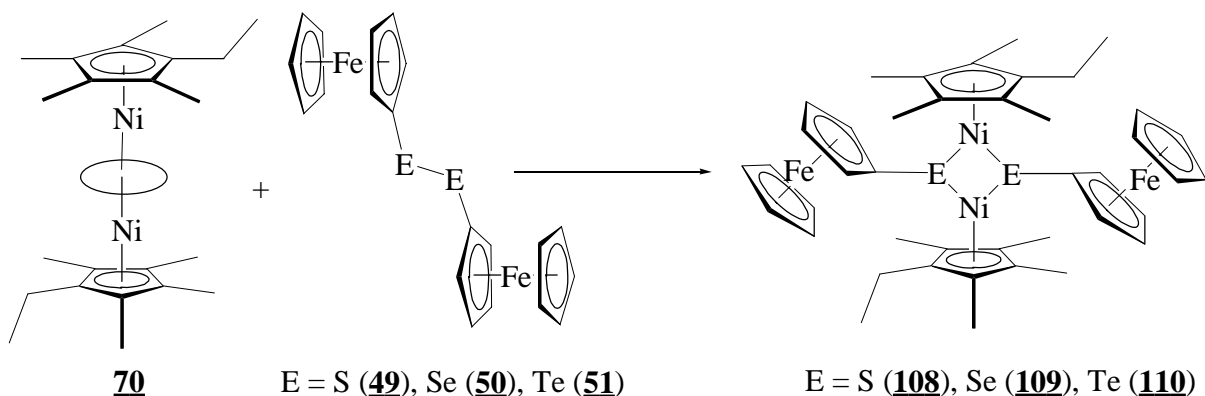
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtNi})_2\text{-(}\mu_2\text{-SPh)}_2]$ **104**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.91 (t, 6H), 1.13 (s, 12H), 1.20 (s, 12H), 1.85 (q, 4H), 7.02 (m, 6H), 8.36 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 8.9, 9.0, 14.3, 17.9, 97.6, 99.0, 99.3, 106.9, 125.3, 127.5, 136.1, 138.9; MS (EI): m/z (%): 632 (60) [M^+], 316 (100) [$M^+/2$]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2961, 2903, 2854, 1576, 1473, 1450, 1436, 1378, 1347, 1297, 1262, 1153, 1022, 819, 769, 738, 689 cm^{-1} ; $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Ni}_2\text{S}_2$ (634.266 g mol^{-1}): ber. C 64.39, H 6.99, S 10.11; gef. C 67.08, H 6.65, S 7.43.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtNi})_2\text{-(}\mu_2\text{-SeMes)}_2]$ **105**: braun feinkristallin; Ausbeute: 360 mg (0.44 mmol, 79 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.80 (t, 6H), 1.23 (s, 24H), 1.86 (q, 4H), 2.11 (s, 6H), 2.55 (s, 6H) breit, 4.33 (s, 6H) breit, 6.70 (s, 2H) breit, 6.99 (s, 2H) breit; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 9.1, 9.2, 14.2, 18.0, 21.0, 98.6, 105.5, 120.1, 135.0; MS (EI): m/z (%): 812 (20) [M^+], 406 (100) [$M^+/2$]; $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Se}_2$ (812.228 g mol^{-1}): ber. C 59.15, H 6.95; gef. C 54.72, H 6.72.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtNi})_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2]$ **106**: braun feinkristallin; Ausbeute: 410 mg (0.45 mmol, 80 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.83 (t, 6H), 1.50 (s, 12H), 1.52 (s, 6H),

1.53 (s, 6H), 2.03 (q, 4H), 2.10 (s, 6H), 2.70 (s, 6H), 3.62 (s, 6H), 6.68 (s, 2H), 6.86 (s, 2H); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 9.9, 10.0, 10.1, 10.2, 15.1, 18.9, 21.0, 29.9, 32.1, 98.1, 98.3, 99.4, 99.7, 104.8, 126.4, 127.0, 136.4, 144.6, 146.0; MS (EI): m/z (%): 910 (15) [M^+], 791 (17) [M^+ -Mesitylen], 456 (18) [$M^+/2$], 119 (100) [Mesitylen]; $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Te}_2$ (909.508 g mol $^{-1}$): ber. C 52.82, H 6.21; gef. C 53.10, H 6.18.

[$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2(\mu_2\text{-TeNaphth})_2$] 107: schwarz feinkristallin; Ausbeute: 380 mg (0.41 mmol, 73 %). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.75 (t, 6H), 1.38 (s, 12H), 1.40 (s, 6H), 1.41 (s, 6H), 1.92 (q, 4H), 7.05 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.55 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H), 8.81 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H), 9.38 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 15.3, 19.0, 98.5, 99.0, 99.9, 100.5, 100.7, 105.8, 125.3, 126.0, 126.1, 128.8, 132.8, 133.0, 138.4, 141.9; MS (EI): m/z (%): 926 (15) [M^+], 799 (10) [M^+ -Naphthalin], 464 (15) [$M^+/2$], 253 (100) [Binaphthalin]; $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Ni}_2\text{Te}_2$ (925.466 g mol $^{-1}$): ber. C 54.51, H 5.23; gef. C 55.05, H 5.36.



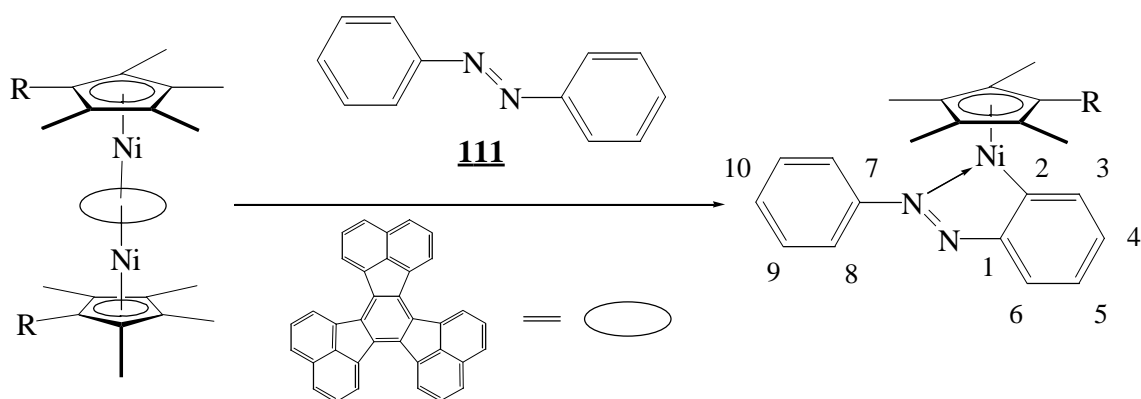
[$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2(\mu_2\text{-SFC})_2$] 108: dunkelbraune Kristalle; Ausbeute: 370 mg (0.43 mmol, 77 %). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.13 (t, 6 H), 1.71 (s, 12 H), 1.77 (s, 12 H), 2.37 (q, 4 H), 3.79 (m, 4 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.00 (s, 10 H), 4.33 (m, 4 H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.9, 10.0, 15.1, 18.9, 67.0, 69.9, 74.8, 84.6, 99.1, 101.2, 106.8; $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{S}_2$ (850.084 g mol $^{-1}$): ber. C 59.34, H 6.17, S 7.54; gef. C 59.85, H 6.17, S 5.25.

[$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2(\mu_2\text{-SeFC})_2$] 109: schwarze Kristalle; Ausbeute: 420 mg (0.44 mmol, 79 %). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.15 (t, 6 H), 1.78 (s, 12 H), 1.83 (s, 12 H), 2.38 (q, 4 H), 3.79 (m, 4 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.04 (s, 10 H), 4.25 (m, 4 H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ

(ppm) = 10.1, 10.2, 15.7, 19.0, 67.6, 68.7, 69.8, 75.2, 98.5, 100.5, 106.5; MS (EI): m/z (%): 944 (8) [M^+], 472 (20) [$M^+/2$]; $C_{42}H_{52}Fe_2Ni_2Se_2$ (943.872 g mol⁻¹): ber. C 53.44, H 5.55; gef. C 53.23, H 5.43.

[$(\eta^5-C_5Me_4Et)Ni$] $_{2-(\mu_2-TeFc)_2}$ 110: schwarze Kristalle; Ausbeute: 500 mg (0.48 mmol, 86 %). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 1.14 (t, 6H), 1.90 (s, 12H), 1.96 (s, 12H), 2.39 (q, 4H), 3.78 (m, 4 H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.05 (m, 4 H, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems), 4.07 (s, 10H); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 11.1, 11.2, 17.0, 19.4, 32.5, 68.5, 69.7, 76.8, 97.2, 99.6, 106.9; MS (EI): m/z (%): 1042 (13) [M^+], 522 (19) [$M^+/2$]; $C_{42}H_{52}Fe_2Ni_2Te_2$ (1041.192 g mol⁻¹): ber. C 48.45, H 5.03; gef. C 48.04, H 5.14.

4.3.21 Orthometallierung von Azobenzol 111 durch 63 bzw. 70



R = -CH₃ 63, -C₂H₅ 70

R = -CH₃ 126, -C₂H₅ 112

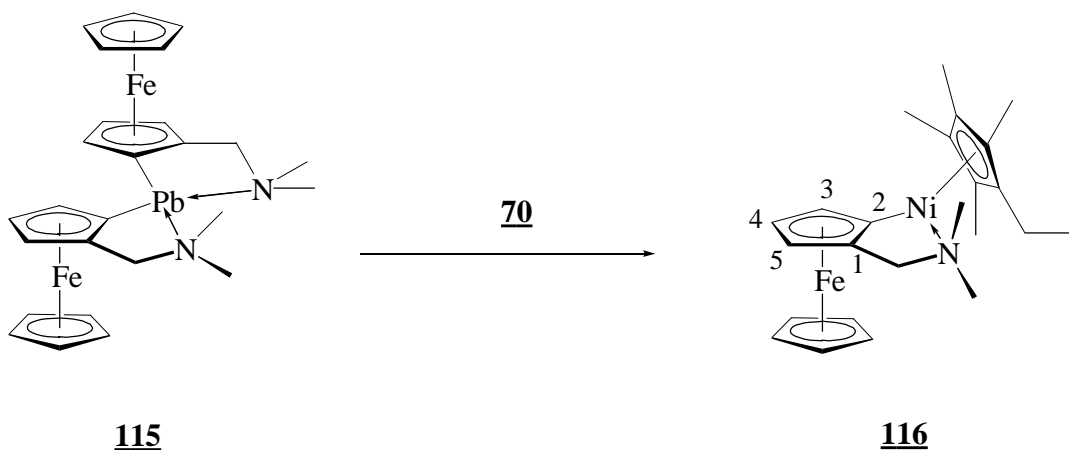
Eine nach S.114 hergestellte Tripeldeckerlösung bestehend aus 0.56 mmol 70 wird bei 0°C zu einer Lösung aus 200 mg (1.1 mmol) Azobenzol 111 in Diethylether gegeben. Über Nacht fällt Decacyclen 28 aus und die Farbe der Lösung wechselt von rotbraun zu tief blau. Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingeengt und über Celite filtriert. Nach Zugabe von wenig Acetonitril resultieren daraus bei -30°C tief violett glänzende Kristalle von 112 in einer Ausbeute von 380 mg (0.98 mmol, 88 %).

[$(\eta^5-C_5Me_4Et)Ni(\eta^2-C,N-o-C_6H_4NNC_6H_5)$] 112: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.93 (t, 3H), 1.62 (s, 6H), 1.73 (s, 6H), 2.15 (q, 2H), 7.08 (m, 1H, H-5), 7.13 (m, 1H, H-4), 7.16 (m, 2H, H-8,8'), 7.37 (m, 1H, H-10), 7.47 (m, 2H, H-9,9'), 7.86 (m, 1H, H-3), 8.11 (m, 1H, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.3, 9.5, 15.1, 17.7, 100.4, 101.4, 108.2 [$(\eta^5-C_5Me_4Et)Ni$], 123.0 (C8,8'), 123.2 (C4), 123.8 (C5), 127.5 (C10), 127.6

(C6), 128.8 (C9), 138.5 (C3), 157.4 (C7), 163.1 (C1), 181.9 (C2); MS (EI): m/z (%): 388 (100) [M^+]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082, 3055, 3039, 2961, 2912, 2867, 1588, 1567, 1484, 1447, 1296, 1287, 1262, 1032, 1017, 770, 753, 711, 698 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 230 (24923), 250 (21760), 300 (25237), 345 (9203), 510 (3243), 609 nm (6317); $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Ni}$ (389.18 g mol^{-1}): ber. C 70.98, H 6.73, N 7.20; gef. C 70.31, H 6.98, N 6.89.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-C,N-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)]$ 126: blaue Fasern; Ausbeute: 350 mg (0.93 mmol, 85 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.50 (s, 15H), 7.0 (m, 1H, C10-H), 7.06–7.22 (m, 6H), 7.94 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, H-3), 8.50 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 9.4, 100.6, 123.2, 123.7, 124.0, 127.1, 138.4, 157.7, 164.1, 182.7; MS (EI): m/z (%): 374 (100) [M^+]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3039, 2979, 2952, 2898, 2851, 1589, 1484, 1420, 1385, 1297, 1263, 1154, 1068, 1017, 769, 758, 753, 711, 698 cm^{-1} ; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ni}$ (375.16 g mol^{-1}): ber. C 70.44, H 6.45, N 7.47; gef. C 64.17, H 5.99, N 6.95.

4.3.22 Reaktion von 70 mit Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]blei 115

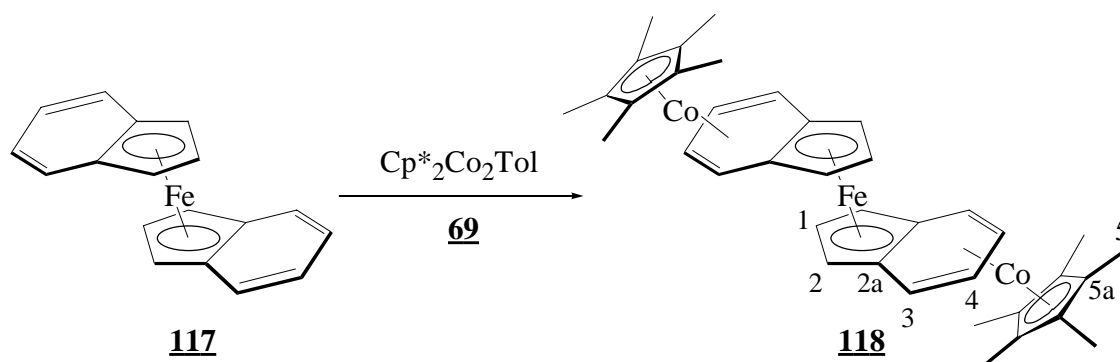


Kristalliner Tripeldecker 70 (180 mg, 0.21 mmol) wird bei -78°C zu einer gelben Suspension aus 140 mg (0.2 mmol) Plumbylen 115 in Diethylether gegeben. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung violett, und es fällt Decacyclen 28 aus. Bei Erwärmen auf 0°C über Nacht wechselt die Farbe zu rot. Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingeengt und über Celite filtriert. Nach 14 Tagen kristallisieren daraus bei -78°C 60 mg (0.13 mmol, 65 %) 116 in Form dunkelroter Nadeln.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\{\eta^2\text{-C,N-}o\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{)Fe}(\eta^5\text{-Cp})\}]$ 116: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 (t, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.72 (s, 6H), 1.86 (s, 3H, -

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.24 (q, 2H), 2.33 (s, 3H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.59 (d, $^2J = 13.6$ Hz, 1H, Fc-CH_2-), 2.89 (d, $^2J = 13.6$ Hz, 1H, Fc-CH_2-), 3.84 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$), 3.98 (d, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$), 4.20 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 4.24 (t, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.4, 10.5, 15.2, 19.2, 53.2$ ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.4 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 60.8 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$), 66.5 (C4), 68.4 (Fc-CH_2-), 69.1 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 71.7 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{Fe}$), 90.2 (C1), 92.4 (C2), 95.5, 96.1, 97.2, 97.4, 103.8; MS (EI): m/z (%): 449 (100) [M^+], 326 (45) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$], 242 (20) [$M^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Ni}$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079, 3026, 2961, 2922, 2852, 2769, 1451, 1415, 1383, 1353, 1302, 1227, 1158, 1105, 1043, 1022, 974, 947, 864, 846, 809, 795$ cm^{-1} ; $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{FeNNi}$ (450.09 g mol^{-1}): ber. C 64.05, H 7.39, N 3.11; gef. C 57.89, H 6.96, N 3.11.

4.3.23 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}$ **118**



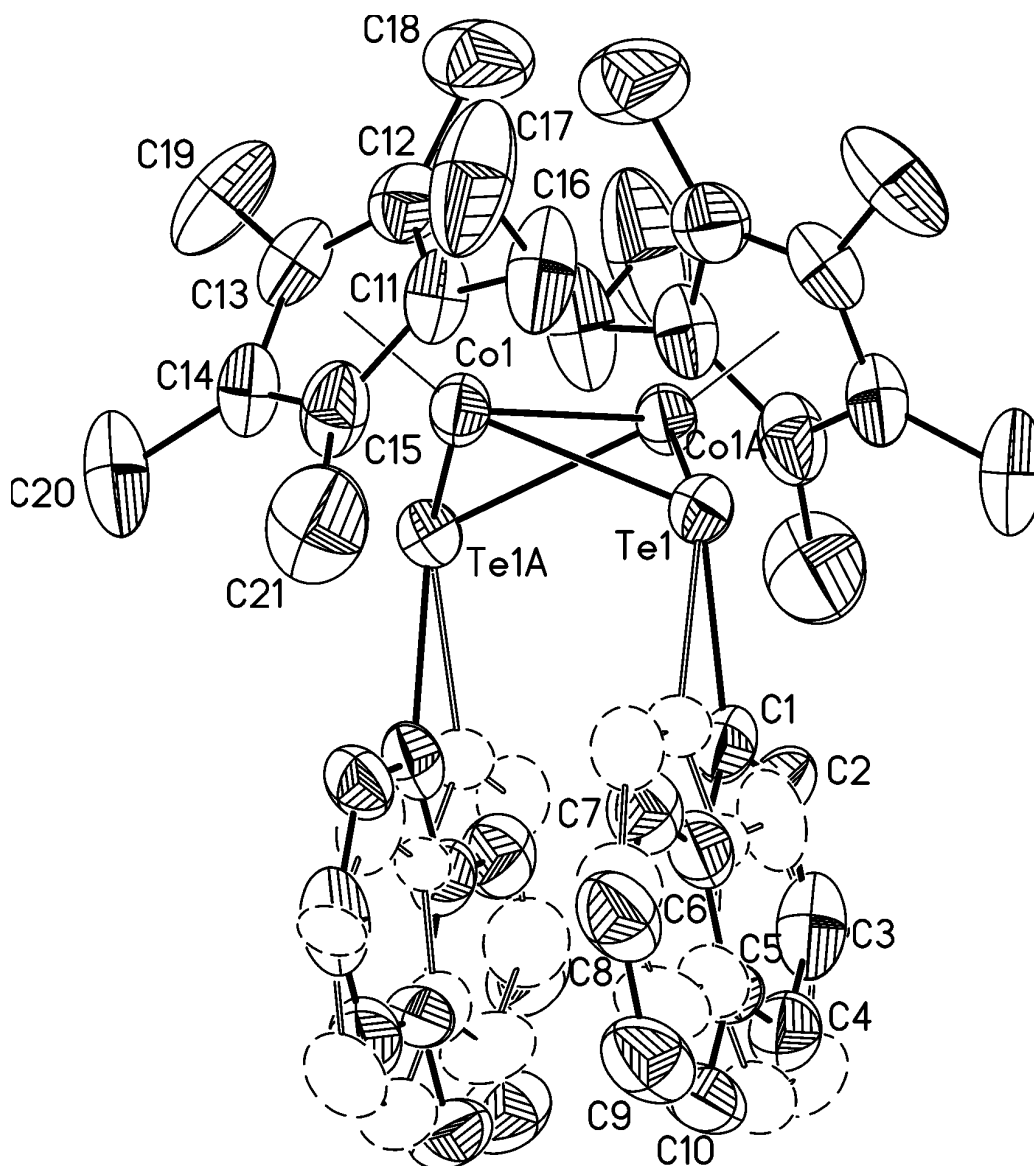
Eine Lösung von 140 mg (0.49 mmol) Bis(indenyl)eisen **117** in Diethylether wird bei 0°C zu einer Lösung von 230 mg (0.49 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}$ **69** in Diethylether gegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch zwei Tage nach. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Der feste schwarze Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und über Celite filtriert. Der Tetradecker **118** kristallisiert bei –30°C in Form von metallisch glänzenden Stäbchen in einer Ausbeute von 270 mg (0.40 mmol, 82%).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}$ **118**:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 1.57 (s, 30H, H-5), 2.14 (m, AA'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems, 4H, H-3), 3.43 (d, $^3J = 2$ Hz, 4H, H-2), 3.71 (t, $^3J = 2$ Hz, 2H, H-1), 6.01 (m, BB'-Teil eines AA'BB'-Spinsystems, 4H, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 10.1 (C-5), 51.8 (C-3), 63.2 (C-2), 64.2 (C-1), 82.2 (C-4), 88.6 (C-5a), 93.8 (C-2a); MS (EI): m/z (%): 674 (9) [M^+], 309 (100) [$\text{Cp}^*\text{Co-Indenyl}$]; $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{Fe}$ (674.495 g mol $^{-1}$): ber. C 67.67, H 6.58; gef. C 67.97, H 6.58.

5 Anhang

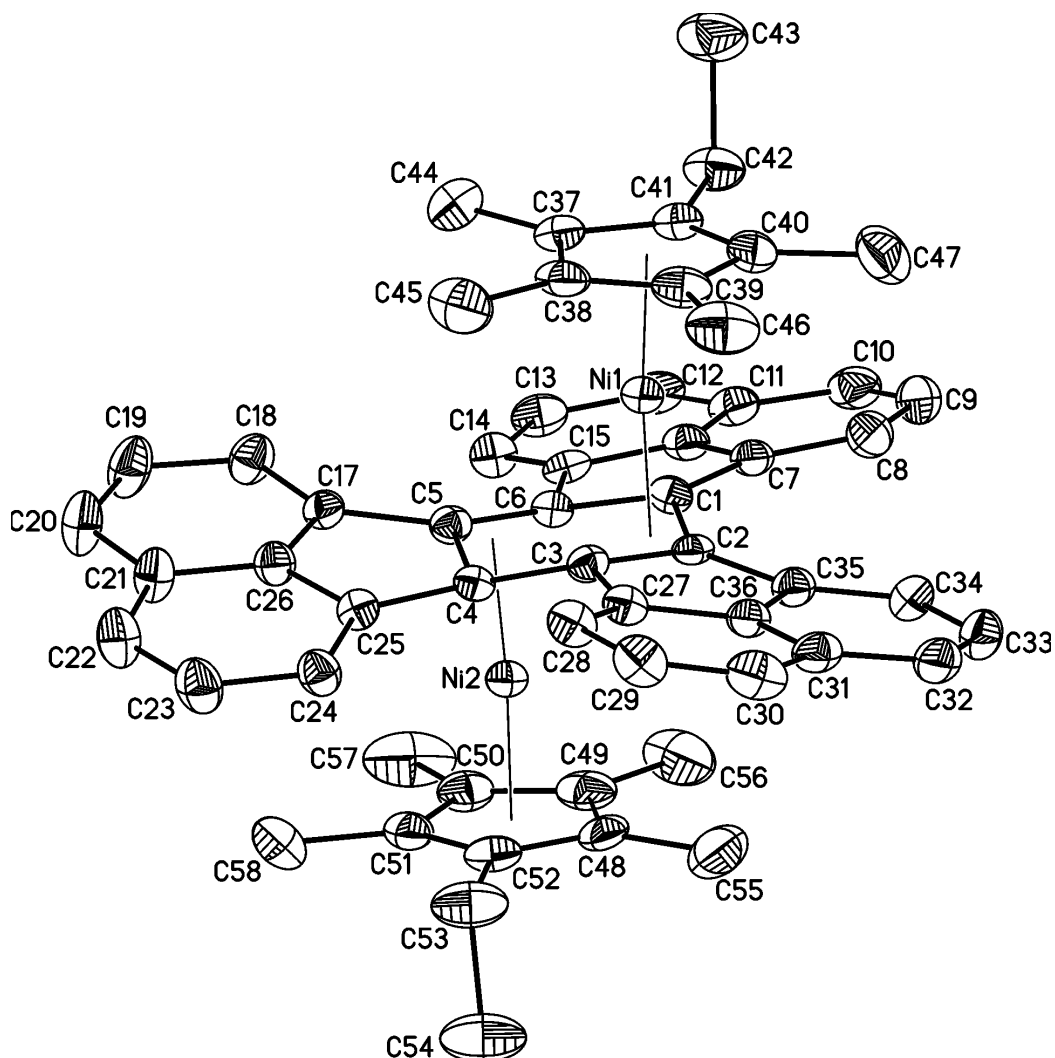
5.1 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtCo})_2(\mu_2\text{-TeNapht})_2]$ (*Co-Co*) **42** im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungslängen und -winkel



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Co-Co' 2.646(2), Co-Te 2.4736(9), Co-Te' 2.4666(10), Te-C(1) 2.262(7), Te-Co-Te' 95.78(3), Co-Te-Co' 64.78(3), Te-Co-Co' 57.48(3), C(1)-Te-Co 114.4(2), C(1)-Te-Co' 98.0(2).

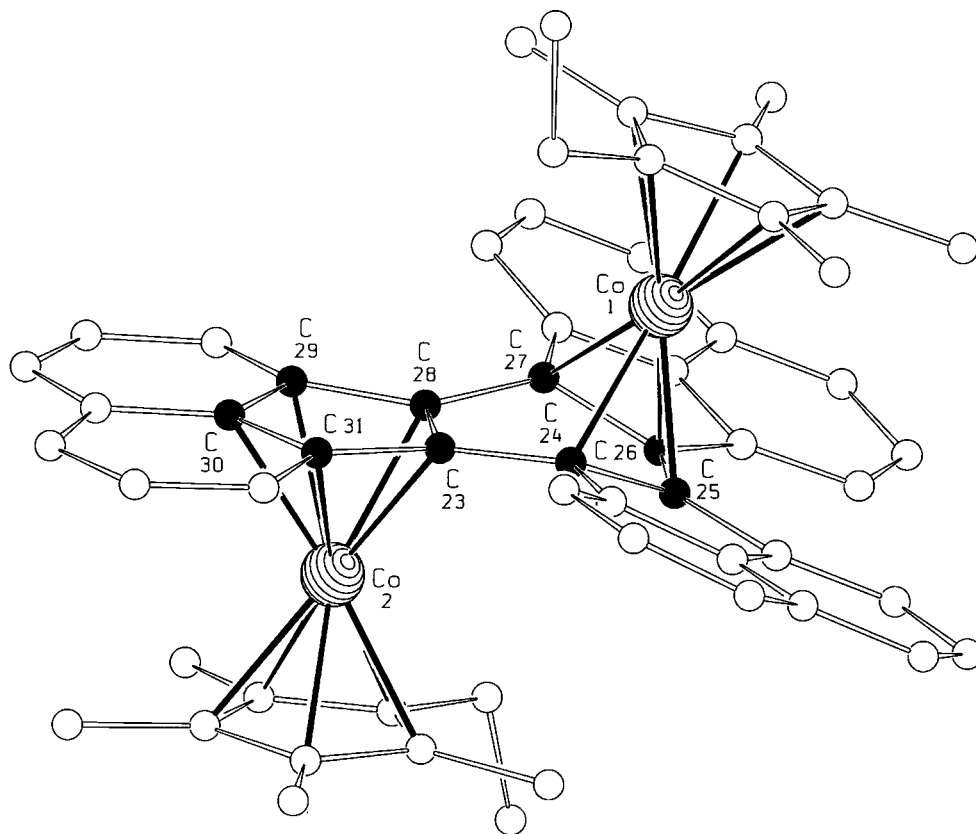
5.2 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{EtNi})_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]\text{ 70}$ im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungslängen und -winkel



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Ni(1)-C(1) 2.050(4), Ni(1)-C(2) 1.911(4), Ni(1)-C(3) 2.078(4), Ni(2)-C(4) 2.065(4), Ni(2)-C(5) 1.932(4), Ni(2)-C(6) 2.052(4), C(1)-C(2) 1.445(6), C(2)-C(3) 1.453(6), C(3)-C(4) 1.484(6), C(4)-C(5) 1.482(6), C(5)-C(6) 1.415(6), C(6)-C(1) 1.513(6), C(1)-C(2)-C(3) 112.6(4), C(2)-C(3)-C(4) 120.4(4), C(3)-C(4)-C(5) 118.6(4), C(4)-C(5)-C(6) 112.6(4), C(5)-C(6)-C(1) 121.3(4), C(6)-C(1)-C(2) 119.5(4).

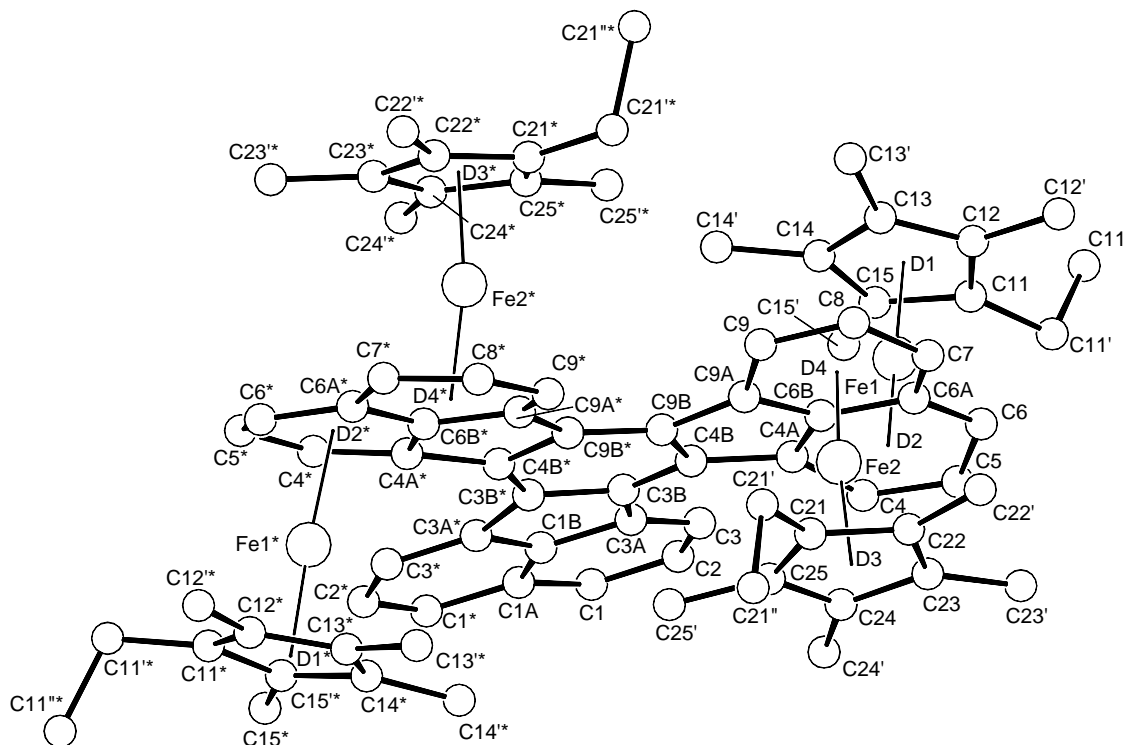
5.3 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}$ 72 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungslängen und -winkel



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Co(1)-C(24) 2.129(5), Co(1)-C(25) 1.988(5), Co(1)-C(26) 1.996(5), Co(1)-C(27) 2.139(5), Co(2)-C(23) 2.042(5), Co(2)-C(28) 2.053(5), Co(2)-C(29) 2.143(5), Co(2)-C(30) 2.104(5), Co(2)-C(31) 2.120(5), Co(1)-C(5) 2.086(5), Co(2)-C(15) 2.074(5), C(23)-C(24) 1.462(6), C(24)-C(25) 1.472(6), C(25)-C(26) 1.424(6), C(26)-C(27) 1.463(6), C(27)-C(28) 1.469(6), C(28)-C(23) 1.432(6), C(28)-C(29) 1.450(6), C(29)-C(30) 1.417(6), C(30)-C(31) 1.443(6), C(31)-C(23) 1.443(6), C(28)-C(23)-C(24) 116.0(4), C(23)-C(24)-C(25) 121.6(4), C(24)-C(25)-C(26) 115.1(4), C(25)-C(26)-C(27) 116.5(4), C(26)-C(27)-C(28) 120.5(4), C(27)-C(28)-C(23) 115.3(4), C(23)-C(28)-C(29) 108.7(4), C(28)-C(29)-C(30) 105.3(4), C(29)-C(30)-C(31) 112.1(4), C(30)-C(31)-C(23) 104.6(4), C(31)-C(23)-C(28) 109.2(4).

5.4 Molekülstruktur von $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^6\text{)}\}_2\text{decacyclen}]$ **88 im Kristall mit Nummerierung und Angabe ausgewählter Bindungslängen und -winkel**



Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:

Fe(1)-C(4a) 2.200(4), Fe(1)-C(4) 2.036(4), Fe(1)-C(5) 2.016(6), Fe(1)-C(6) 2.097(5), Fe(1)-C(6a) 2.445(4), Fe(1)-C(6b) 2.435(4), Fe(1)-C(11) 2.060(4), Fe(2)-C(6b) 2.374(4), Fe(2)-C(6a) 2.395(4), Fe(2)-C(7) 2.112(4), Fe(2)-C(8) 2.035(4), Fe(2)-C(9) 2.053(5), Fe(2)-C(9a) 2.176(4), Fe(2)-C(21) 2.088(4), C(4a)-C(4) 1.439(6), C(4)-C(5) 1.425(6), C(5)-C(6) 1.435(5), C(6)-C(6a) 1.420(6), C(6a)-C(6b) 1.413(6), C(4a)-C(6b) 1.434(5), C(4a)-C(4)-C(5) 119.0(3), C(4)-C(5)-C(6) 119.6(4), C(5)-C(6)-C(6a) 121.1(4), C(6)-C(6a)-C(6b) 116.4(3), C(6a)-C(6b)-C(4a) 123.6(4), C(6b)-C(4a)-C(4) 117.8(4), C(6)-C(6a)-C(7) 128.4(4), C(4a)-C(6b)-C(9a) 112.2(3), C(4a)-C(4b)-C(9b) 108.7(3).

5.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dicobaltkomplexe

Tabelle 3 Halbstufenpotentiale (E^0 in V, gegen SCE) und Peakseparation der kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale (ΔE_p in mV) gemessen in CH_2Cl_2 mit einer Vorschubgeschwindigkeit (v) von 0.2 Vs^{-1} .

Verbindung	Oxidation				Reduktion				
	$E^{0/+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{+/2+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{0,\text{Fc}}$ (V)	$E^{0,\text{Te}}$ (V)	$E^{0/+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{0/+}$ (V)
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Te}_2$ 15						+0.93			-1.60
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Te}_2$ 43						+1.03			-1.32
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 50	+0.51	160	+0.70	160		-			-1.60
$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{Te}_2$ 32	-0.22	70	+0.32	-		+0.93	-1.04	100	-1.93
$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Te}_2$ 42	-0.12	68	+0.91	70		+1.10			-1.93
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ 54	-0.31	84	+0.49		+0.62				-
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 57	-0.29	100	+0.50		+0.65				-
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ 60	-0.26	130	+0.45		+0.68				-
$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ 59	-0.26	84	+0.33		+0.70				-
$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ 58	+0.08	60	+0.50		+0.70				-1.80
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 1	+0.39	85							

Tabelle 4 X-Band ESR-Parameter der paramagnetischen Kationen $[\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{E}_2]^+$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 110 K.

E	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\langle g \rangle$	Δg	a_{\parallel} (G)	a_{\perp} (G)	$\langle a \rangle$ (G)
S 54	1.994(3)	2.243(3)	2.160(3)	0.249(3)	47(4)	8(4)	27(4)
Se 57	2.009(5)	2.270(5)	2.183(5)	0.261(5)	50(6)	10(6)	23(6)
Te 60	2.00(3)	2.28(3)	2.19(3)	0.28(3)	-	-	-

$$\langle g \rangle = (g_{\parallel} + 2 g_{\perp})/3; \langle a \rangle = (a_{\parallel} + 2 a_{\perp})/3$$

5.6 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Dinickelkomplexe

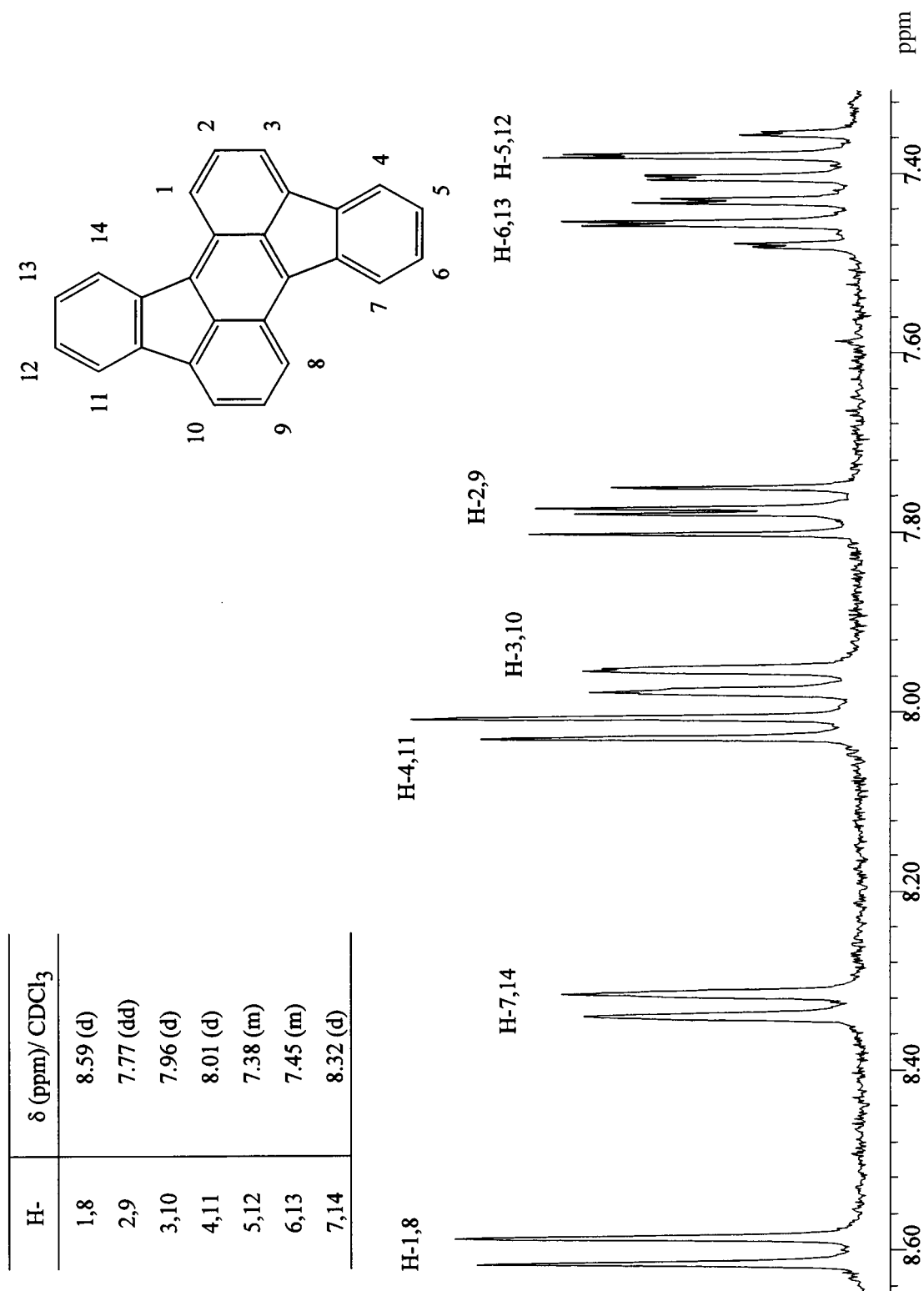
Tabelle 5 Halbstufenpotentiale (E^0 in V, gegen SCE) und Peakseparation der kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale (ΔE_p in mV) gemessen in CH_2Cl_2 mit einer Vorschubgeschwindigkeit (v) von 0.2 Vs^{-1} .

Verbindung	Nickelzentrierte Oxidation				Ferrocenylzentrierte Oxidation			
	$E^{0/+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{+/2+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{2+/3+}$ (V)	ΔE_p (mV)	$E^{3+/4+}$ (V)	ΔE_p (mV)
$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Ni}_2\text{S}_2$ 104	-0.24	96	+0.65	94	-	-	-	-
$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Ni}_2\text{Te}_2$ 106	-0.10	90	+0.51	91	-	-	-	-
$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Ni}_2\text{Te}_2$ 107	+0.07	65	+0.80	-	-	-	-	-
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{S}_2$ 108	-0.41	91	+0.52	104	+0.69	108	+0.97	-
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 109	-0.44	86	+0.50	94	+0.69	120	+0.87	-
$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2$ 110	-0.43	92	+0.35	-	+0.40	-	+0.58	110
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 1	+0.39	85						

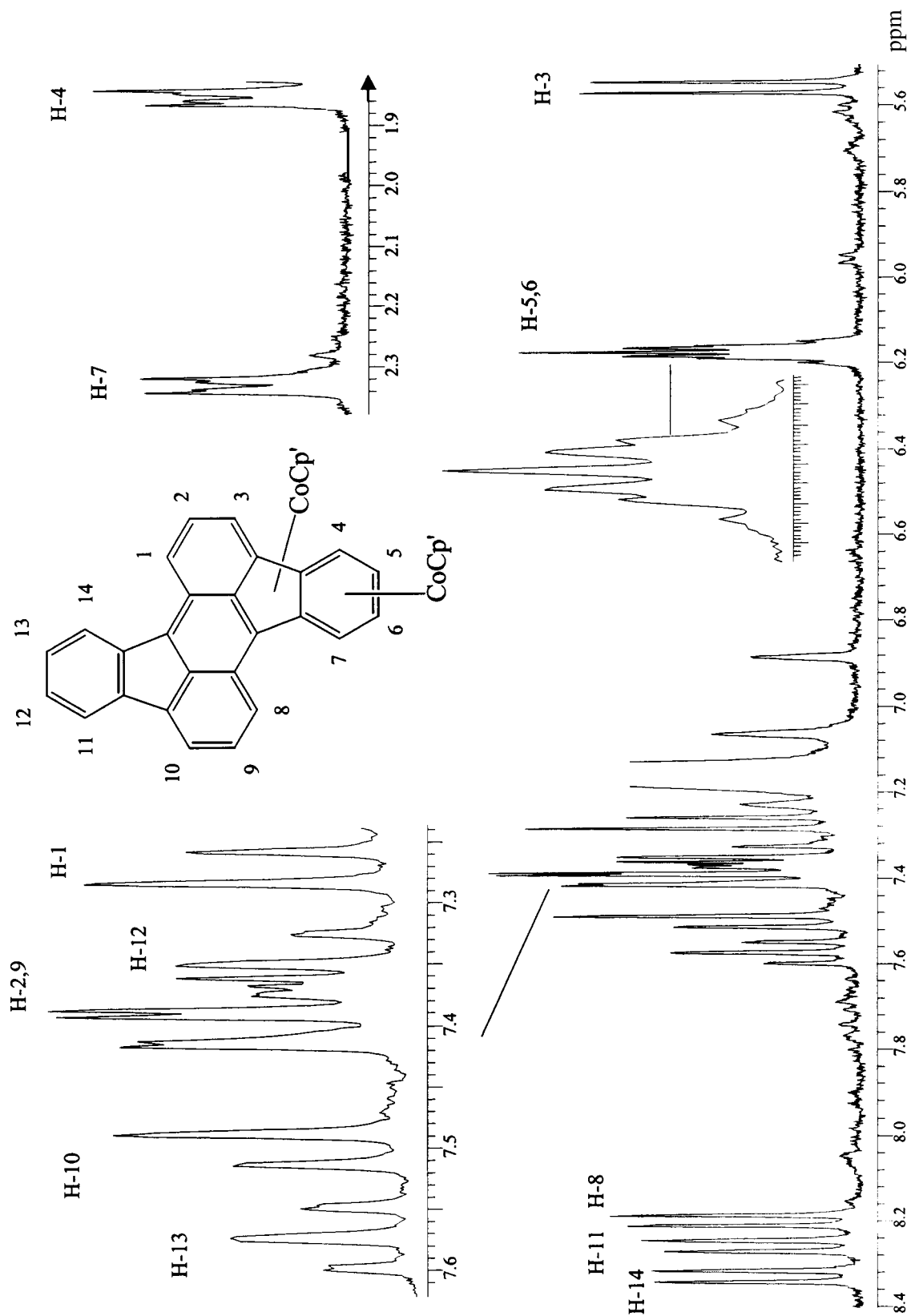
Tabelle 6 X-Band ESR-Parameter der paramagnetischen Kationen $[\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{E}_2]^+$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 110 K.

E	g_l	g_m	g_h	$\langle g \rangle$	g_{iso}
S 108	2.109(6)	2.031(6)	1.991(6)	2.044(6)	2.047(6)
Se 109	2.114(6)	2.089(6)	1.990(6)	2.064(6)	2.073(6)
Te 110	2.197(6)	2.117(6)	1.980(6)	2.098(6)	2.099(6)

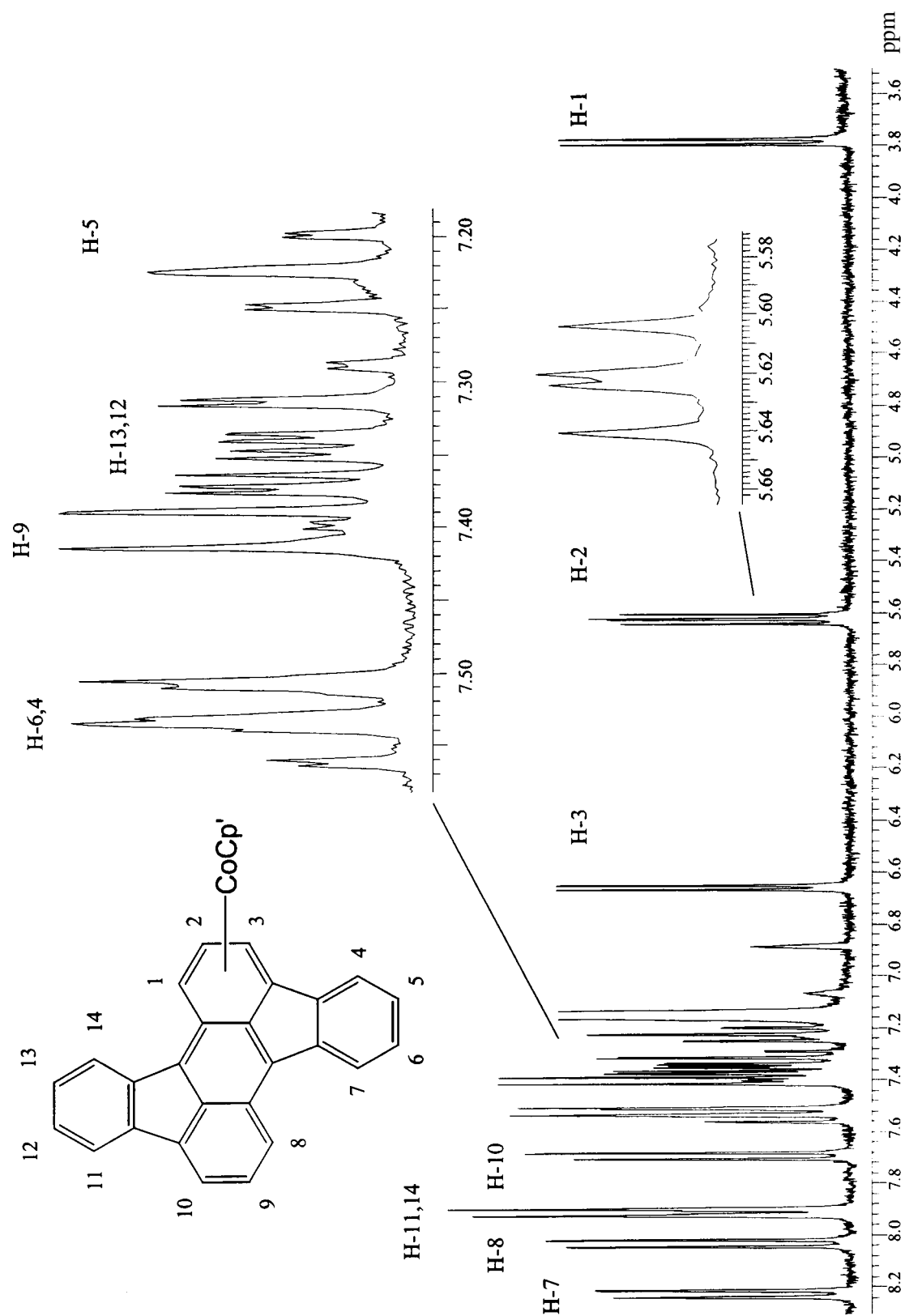
$$\langle g \rangle = (g_l + g_m + g_h)/3$$

5.7 ^1H -NMR Spektrum von Rubicen 29

**5.8 ^1H -NMR Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}]_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}$ 79;
Resonanzsignale des koordinierten Rubicens**



5.9 ^1H -NMR Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$ **80;
Resonanzsignale des koordinierten Rubicens**



6 Formelverzeichnis

- 1 $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}]$
- 2 $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Ni}]^+$
- 3 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$
- 4 $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}]$
- 5 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$
- 6 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$
- 7 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_3\text{-}\mu_3\text{-}\{\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-alkenylaren}\}]$
- 8 $[(\mu_3\text{-H})\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_4(\mu_3\text{-CCH}_3)]$
- 9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$
- 10 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}]$
- 11 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-4-methyl-2-oxopent-3-en})]$
- 12 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$
- 13 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$; Thiophen
- 14 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]$
- 15 Mes_2Te_2
- 16 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_2\text{-}(\mu_2\text{-TeMes})_2] \text{ (Co-Co)}$
- 17 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}\}_2\text{-}(\mu_2\text{-Te}\{(\eta^6\text{-Mes})(\text{CO})_3\text{Cr}\})_2] \text{ (Co-Co)}$
- 18 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$; Perylen
- 19 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$
- 20 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-perylene}\}]$
- 21 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\}]$
- 22 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(SiMe}_2)_n\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}]$
- 23 $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-N=N-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}]$
- 24 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$
- 25 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$; Coronen
- 26 $\text{C}_{48}\text{H}_{20}$; Dicoronen
- 27 $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$; Quaternen
- 28 $\text{C}_{36}\text{H}_{18}$; Decacyclen
- 29 $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$; Rubicen

- 30** $C_{26}H_{14}$; Acenaphto[1,2-*j*]fluoranthen
- 31** $C_{24}H_{18}$; Truxen
- 32** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-(\mu_2-TeMes)_2$ (*Co-Co*)
- 33** $[(\eta^5-Cp)Co]_2-\{\mu_2-(S-tert.-Butyl)\}_2$ (*Co-Co*)
- 34** $[(\eta^5-Cp)Rh]_2-\{\mu_2-(S-C_6H_5)\}_2$ (*Rh-Rh*)
- 35** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-(\mu_2-Te\{(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr\})_2$ (*Co-Co*)
- 36** $[(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr]_2Te_2$
- 37** $[(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr]$
- 38** $[(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr]_2Se_2$
- 39** $[(\eta^5-Cp)Co]_2-(\mu_2-Se\{(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr\})_2$ (*Co-Co*)
- 40** $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2-(\mu_2-Te\{(\eta^6-Mes)(CO)_3Cr\})_2$ (*Co-Co*)
- 41** $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)Co(\sigma-CH_2-\{(\eta^6-C_6H_9)(CO)_3Cr\})_2]$
- 42** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-(\mu_2-TeNapht)_2$ (*Co-Co*)
- 43** Napht₂Te₂
- 44** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co(\eta^2-C_2H_3SiMe_3)_2]$
- 45** *syn*-(**a**) und *anti*-(**b**) [2.2](1,4)Naphthalenophan; $C_{24}H_{20}$
- 46** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-\{\mu_2-Te[(\eta^5-Cp)Co(\eta^4-Napht)]\}_2$ (*Co-Co*)
- 47** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co\{(\eta^5-Cp)Co\}_3-(\mu_4-Te)_2]$
- 48** $[(\eta^5-Cp)Co_4-(\mu_4-S)_2]$
- 49** Fc₂S₂
- 50** Fc₂Se₂
- 51** Fc₂Te₂
- 52** $[(\eta^5-Cp)Co]_2-(\mu_2-SFc)_2$ (*Co-Co*)
- 53** $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2-(\mu_2-SFc)_2$ (*Co-Co*)
- 54** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-(\mu_2-SFc)_2$ (*Co-Co*)
- 55** $[(\eta^5-Cp)Co]_2-(\mu_2-SeFc)_2$ (*Co-Co*)
- 56** $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2-(\mu_2-SeFc)_2$ (*Co-Co*)
- 57** $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Co]_2-(\mu_2-SeFc)_2$ (*Co-Co*)
- 58** $[(\eta^5-Cp)Co]_2-(\mu_2-TeFc)_2$ (*Co-Co*)
- 59** $[(\eta^5-C_5Me_5)Co]_2-(\mu_2-TeFc)_2$ (*Co-Co*)

- 60** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}(\mu_2\text{-TeFc})_2] \text{ (Co-Co)}$
- 61** $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$; Pyren
- 62** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_3(\mu_3\text{-O})]$
- 63** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$
- 64** $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ni}]$
- 65** $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{V}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^6\text{-benzol}\}]$
- 66** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}]^+$
- 67** $[\{(\eta^6\text{-Mesitylen})\text{Cr}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^6\text{-mesitylen}\}]$
- 68** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}]$
- 69** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-toluol}\}]$
- 70** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-decacyclen}\}]$
- 71** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^3\text{:}\eta^3\text{-pyren}\}]$
- 72** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-decacyclen}\}]$
- 73** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-decacyclen})]$
- 74** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$
- 75** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-fluoranthen}\}]$
- 76** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-acenaphthylen})]$
- 77** $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Co}]^+$
- 78** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_3\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{:}\eta^4\text{-decacyclen}\}]$
- 79** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-rubicen}\}]$
- 80** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\eta^4\text{-rubicen})]$
- 81** $[(\eta^6\text{-Inden})\text{Cr}(\text{CO})_3]$
- 82** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-j]fluoranthen}\}]$
- 83** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-acenaphto[1,2-j]fluoranthen}\}]$
- 84** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}]$
- 85** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}\}_3\text{-}\mu\text{-}\{\eta^5\text{:}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-truxen}\}]$
- 86** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$
- 87** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-decacyclen}\}]$
- 88** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^4\text{:}\eta^6)\}_2\text{-decacyclen}]$
- 89** $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{:}\eta^6\text{-naphthalin}\}]$

- 90** $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ni}]$
- 91** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^6\text{)}\}_3\text{-decacyclen}]$
- 92** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^6\text{-perylene}\}]$
- 93** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_2\text{-}\mu\text{-(}\eta^4\text{:}\eta^6\text{)}\}_2\text{-perylene}]$
- 94** $[(\mu_3\text{-N})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_3\text{-}\mu_3\text{-C}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}]$
- 95** $[\{(\text{Fe}_3\text{CO}_9)\}\text{-}\{\mu_3\text{-C}_3\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\}\}_2]$
- 96** $[\{(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2\text{-}\{\mu\text{-C}_n\}]$
- 97** $[(\mu_3\text{-N})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Fe}\}_3\text{-(}\mu_3\text{-CCH}_3\text{)}]$
- 98** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$
- 99** $[(\eta^5\text{-Cp}^R)_2\text{Co}_2\text{Cl}_2]$, R = 1,2,4-tri-*tert*-butyl
- 100** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}]$
- 101** $[(\eta^5\text{-Cp}^R)_2\text{Co}]$, R = 1,2,4-tri-*tert*-butyl
- 102** Ph_2S_2
- 103** Mes_2Se_2
- 104** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-SPh)}_2]$
- 105** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-SeMes)}_2]$
- 106** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeMes)}_2]$
- 107** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeNapht)}_2]$
- 108** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-SFc)}_2]$
- 109** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-SeFc)}_2]$
- 110** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\}_2\text{-(}\mu_2\text{-TeFc)}_2]$
- 111** $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$; Azobenzol
- 112** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,N-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)]$
- 113** $[(\eta^2\text{-C,N-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$
- 114** $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,N-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)]$
- 115** $[\text{C,N-}o\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{)Fe}(\eta^5\text{-Cp})\}_2\text{Pb}]$
- 116** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}\{\eta^2\text{-C,N-}o\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{NMe}_2\text{)Fe}(\eta^5\text{-Cp})\}]$
- 117** $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe}]$
- 118** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)eisen}\}]$
- 119** $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}\}_2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^4\text{:}\eta^4\text{-bis(indenyl)nickel}\}]$

-
- 120** $[(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)_2\text{Fe}]$
- 121** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}(\eta^2\text{-acac})]$
- 122** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\eta^2\text{-acac})]$
- 123** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{Br}_2]$
- 124** $\text{C}_9\text{Me}_{11}\text{Br}$; Brommesitylen
- 125** $[(\eta^6\text{-Brommesitylen})(\text{CO})_3\text{Cr}]$
- 126** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ni}(\eta^2\text{-C},N\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_5)]$

7 Literatur

-
- [1] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 1.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, **1993**, S.267-287.
- [3] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 123.
- [4] H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1.
- [5] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 665.
- [6] P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 342.
- [7] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969.
- [8] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 20, 155.
- [9] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 164.
- [10] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295.
- [11] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005-1016.
- [12] H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 505.
- [13] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 1.
- [14] a) H. Wadepohl, K. Büchner, M. Herrmann, A. Metz, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 267; b) H. Wadepohl, T. Borchert, H. Pritzkow, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1447; c) H. Wadepohl, T. Borchert, K. Büchner, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1615.
- [15] a) C. P. Lenges, M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 199; b) C. P. Lenges, P. S. White, W. J. Marshall, M. Brookhart, *Organometallics* **2000**, 19, 1247.
- [16] a) W. D. Jones, R. M. Chin, *Organometallics* **1992**, 11, 2698; b) W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 311.
- [17] J. Hagen, Dissertation, Universität-GH Essen, **1997**.
- [18] a) R. Benshafrut, E. Shabtai, M. Rabinowitz, L. T. Scott, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1091; b) M. Rabinowitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 146, 99.
- [19] J. J. Schneider, D. Wolf, U. Denninger, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 139.
- [20] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831; b) B. Speiser, *Chem. unserer Zeit* **1981**, 15, 21; *Chem. unserer Zeit* **1981**, 15, 62; c) D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 313; d) L. R. Faulkner, *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 262; e) D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 290; f) G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 697; g) P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Ed.* **1983**, 60, 702.
- [21] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [22] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637.
- [23] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.

- [24] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983.
- [25] A.-C. Ribou, J.-P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735.
- [26] M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5113.
- [27] a) L. F. Dahl, C.-H. Wie, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 328; b) J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 813; c) S. D. Killops, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1260; d) L. Maresca, F. Greggio, G. Sbrignadello, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 667.
- [28] A. Shaver, S. Morris, R. Turrin, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3622.
- [29] N. G. Connelly, G. A. Johnson, B. A. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 436.
- [30] a) D. J. Sandman, L. Li, S. Tripathy, J. C. Stark, L. A. Acampora, B. M. Foxman, *Organometallics* **1994**, *13*, 348; b) O. Niyomura, S. Kato, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2132.
- [31] a) D. J. Cram, C. K. Dalton, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1088; b) H. H. Wasserman, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2374; c) T. Otsubo, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1085; d) H. A. Staab, C. P. Herz, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 392.
- [32] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **1991**, S.101-103.
- [33] F. Jiang, X. Lei, Z. Huang, M. Hong, B. Kang, D. Wu, H. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 1655.
- [34] R. Altmann, O. Gausset, D. Horn, K. Jurkschat, M. Schürmann, M. Fontani, P. Zanello, *Organometallics* **2000**, *19*, 430.
- [35] P. Shu, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1849.
- [36] D. C. O'Connor Salazar, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 227.
- [37] H. Brunner, H. Koch, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 65.
- [38] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.
- [39] a) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 473; b) W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *463*, 1.
- [40] a) H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, M. Sievert, T. Prisner, Z. Havlas, *Nature* **2000**, *404*, 267; b) H. Bock, C. Arad, C. Näther, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 1; und darin zitierte Literatur.
- [41] C. Näther, H. Bock, Z. Havlas, T. Hauck, *Organometallics* **1998**, *17*, 4707.
- [42] J. M. Lalancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3058.
- [43] a) M. Rabinovitz, D. Tamarkin, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 377; b) M. Contento, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani Ronchi, *Synthesis*, **1979**, 30.
- [44] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6621.
- [45] a) R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30; b) M. Zander, W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1314; c) M. Zander, W. Franke, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2794.
- [46] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Mh. Chem.* **1956**, *87*, 391.
- [47] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, 1. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S.167.
- [48] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1725.
- [49] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 261.
- [50] J. A. G. Drake, D. W. Jones, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 272.

- [51] a) H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1972**, 2, 239; b) A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 930.
- [52] weitere Mehrfachdeckerkomplexe: a) J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2582; b) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 943.
- [53] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729; b) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3219.
- [54] **65**: a) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5479; b) K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 927; **66**: a) A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 187; b) P. O. Lumme, U. Turpeinen, A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, *Acta Cryst.* **1990**, C46, 1410; **67**: W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **1987**, 6, 1583; **68**: J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1124; **69**: J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 592.
- [55] D. M. Ho, R. A. Pascal, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1358.
- [56] a) J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 592; b) J. J. Schneider, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1055; c) J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1982; d) J. J. Schneider, D. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 1267.
- [57] H. Lehmkuhl, H. Nehl, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 646.
- [58] D. Wolf, geplante Dissertation, Universität-GH Essen.
- [59] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 165.
- [60] E. R. Boyko, P. A. Vaughan, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 152.
- [61] J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6182.
- [62] V. Sachweh, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1981.
- [63] a) A. Ceccon, A. Gambaro, F. Gottardi, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 85; b) A. Ceccon, A. Gambaro, G. Agostini, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 217, 79.
- [64] a) U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 126; b) A. J. Frings, Dissertation, Universität Bochum, **1988**.
- [65] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Roy. Soc. A*, **1964**, 279, 191.
- [66] a) S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1462; b) K. Dziewonski, *Chem. Ber.* **1903**, 36, 962.
- [67] a) E. V. Dehmlow, T. Kelle, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 2021; b) Ó. de Frutos, B. Gómez-Lor, T. Granier, M. Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 204.
- [68] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, 4, 1680.
- [69] R. A. Paciello, J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 260.

- [70] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 77.
- [71] a) J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, C41; b) J. Okuda, K. H. Zimmermann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, C1.
- [72] a) K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 394; b) P. Klusmann, Dissertation, Universität Bochum, **1993**.
- [73] S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Oberender, R. Schuster, *Z. Chem.* **1963**, 3, 428.
- [74] a) K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1169; b) A. Frings, Dissertation, Universität Bochum, **1988**.
- [75] S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 777.
- [76] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1982.
- [77] L. B. Ebert, G. E. Milliman, D. R. Mills, J. C. Scanlon in *Polynuclear Aromatic Compounds, Advances in chemistry series; no. 217* (Editor: L. B. Ebert), American Chemical Society, Washington, DC, **1988**, S.109-126.
- [78] a) A. Weitz, E. Shabtai, M. Rabinovitz, M. S. Bratcher, C. C. McComas, M. D. Best, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 234; b) M. Baumgarten, L. Gherghel, M. Wagner, A. Weitz, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6254; c) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, 265, 1065.
- [79] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 631.
- [80] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, 1. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, **1995**, S.49.
- [81] M. Akita, A. Sakurai, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.* **1999**, 101.
- [82] U. Koelle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 77.
- [83] a) J. J. Schneider, U. Specht, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 684; b) F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurenz, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 267; c) R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 509.
- [84] J. J. Schneider, N. Czap, D. Spickermann, C. W. Lehmann, M. Fontani, F. Laschi, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 7.
- [85] a) U. Denninger, J. J. Schneider, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 129; b) J. J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1987; c) C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 596, 3; d) C. D. Abernethy, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2329.
- [86] P. C. Ellgen, C. D. Gregory, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 980.
- [87] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1391.
- [88] N.-F. Ho, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1990**, 3591.
- [89] *Handbook of Chemistry and Physics*, 61st edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1980**, F 219.
- [90] P. D. Frisch, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1973**, 2268.

-
- [91] a) T. Janecki, J. A. D. Jeffreys, P. L. Pauson, A. Pietrzykowski, K. J. McCullough, *Organometallics* **1987**, 6, 1553; b) L. Kind, A. J. Klaus, P. Rys, V. Gramlich, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 307; c) M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, G. Barberio, *Organometallics* **1999**, 18, 2116.
- [92] W. I. Cross, K. R. Flower, R. G. Pritchard, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 164.
- [93] J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1544.
- [94] A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3272.
- [95] K. Kokkinos, R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 330.
- [96] a) J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. de Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 237; b) J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, J. Ensling, P. Gütllich, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 469; c) J. J. Schneider, J. Hagen, N. Czap, C. Krüger, S. A. Mason, R. Bau, J. Ensling, P. Gütllich, B. Wrackmeyer, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 625; d) J. J. Schneider, N. Czap, D. Bläser, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 338.
- [97] N. Seidel, K. Jacob, A. A. H. van der Zeijden, H. Menge, K. Merzweiler, C. Wagner, *Organometallics* **2000**, 19, 1438.
- [98] M. R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, J. Dupont, J. Fischer, *Organometallics* **1999**, 18, 5560.
- [99] E. O. Fischer, D. Seus, *Z. Naturforsch. B* **1953**, 8, 694.
- [100] H. P. Fritz, F. H. Köhler, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 449.
- [101] A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 471, 91.
- [102] a) F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119; b) R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1; c) J. M. Manriquez, P. J. Fagan, L. D. Schertz, T. J. Marks, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 181.
- [103] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 466.
- [104] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 457.
- [105] M. Akiba, M. V. Lakshmikantham, K.-Y. Jen, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4819.
- [106] H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-Irmer, U. Kilimann, F. T. Edelmann, K. Jacob, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 299.
- [107] a) M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 336, 153; b) M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 65.
- [108] R. G. Beevor, S. A. Frith, J. L. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, C25.
- [109] M. L. H. Green, R. B. A. Pardy, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1979**, 355.
- [110] a) U. Koelle, B. Fuss, M. Belting, E. Raabe, *Organometallics* **1986**, 5, 980; b) U. Koelle, B. Fuss, F. Khouzami, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230.
- [111] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 433.
- [112] P. Zanello, F. Laschi, M. Fontani, C. Mealli, A. Ienco, K. Tang, X. Jin, L. Li, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1999**, 965.